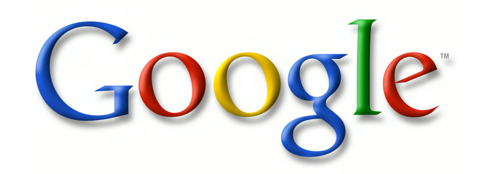
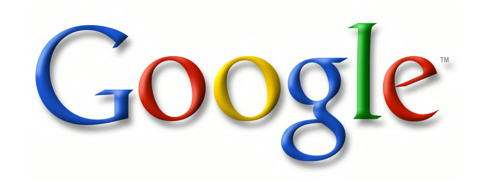
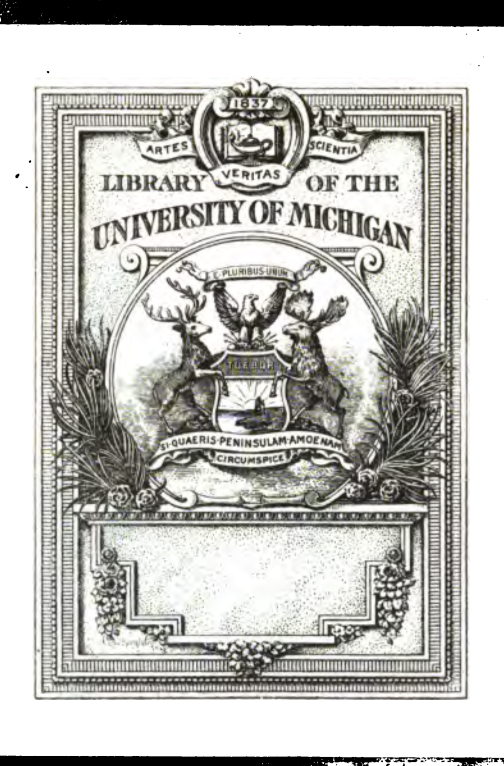





1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

QUATRIÈME SÉRIE.

1867.

Paris. — Imprimerie de GAUTHIER-VILLARS, successeur de MALLET-BACHELIER, rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE,
BOUSSINGAULT, REGNAULT,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. WURTZ.

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME X.

PARIS,

VICTOR MASSON ET FILS, LIBRAIRES,
PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE.

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
RUE DE SEINE-SAINT-GERMAIN, 10, PRÈS L'INSTITUT.

1867

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

ACTION DES HYDRACIDES SUR LES ÉTHERS;

PAR M. H. GAL.

Il existe entre les éthers et les acides anhydres la plus grande analogie, ainsi que l'ont fait voir les travaux de Williamson et de Gerhardt. Les liens qui unissent ces deux classes de composés vont être encore resserrés par les expériences que je vais décrire, et dans lesquelles je me suis proposé d'étudier l'action des hydracides sur les éthers.

On verra par les résultats obtenus dans ce travail que l'action des hydracides sur les éthers est la même que celle exercée sur les acides anhydres (1).

La décomposition qu'éprouvent les éthers, par l'action simultanée de la chaleur et des alcalis, en fournissant l'alcool et l'acide correspondant, est, sans contredit, une des propriétés les plus générales et les plus remarquables de ces composés. Je me suis demandé si un dédoublement analogue ne pourrait avoir lieu sous l'influence d'autres agents; les considérations suivantes m'ont conduit à me servir de l'acide bromhydrique.

(1) *Recherches sur les acides anhydres*, par M. H. Gal (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVI, p. 187).

Lorsqu'on fait réagir le chlorure d'un radical acide sur un alcool, il se forme l'éther correspondant à cet acide, en même temps qu'il se dégage du gaz chlorhydrique. La formule suivante rend compte de cette réaction :

$$ACl + \left.\begin{matrix}B\\H\end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix}B\\A\end{matrix}\right\} O^2 + HCl.$$

A désigne un radical acide, B un radical alcoolique. C'est là le mode de formation des éthers le plus remarquable par sa généralité. Les bromures et les iodures des mêmes radicaux se comportent d'une manière analogue avec les alcools, et donnent naissance aux acides bromhydrique ou iodhydrique et à un éther composé. J'ai voulu réaliser la réaction inverse et voir si, par l'action de l'acide bromhydrique, par exemple, sur un éther, on ne pourrait pas déterminer son dédoublement d'une manière suffisamment nette. Cette décomposition ne pouvait s'effectuer que d'après la formule

$$\left.\begin{matrix}B\\A\end{matrix}\right\} O^2 + HBr = \begin{matrix}B\\Br\end{matrix} + \left.\begin{matrix}A\\H\end{matrix}\right\} O^2,$$

et non pas d'après l'équation

$$\left.\begin{matrix}B\\A\end{matrix}\right\} O^2 + HBr = \left.\begin{matrix}B\\H\end{matrix}\right\} O^2 + \begin{matrix}A\\Br\end{matrix}.$$

Car dans le premier cas, le bromure d'acide formé réagirait sur l'alcool qui aurait pris naissance.

J'ai préféré l'emploi de l'acide bromhydrique à celui des acides chlorhydrique ou iodhydrique pour les mêmes motifs qui lui font d'ordinaire accorder la préférence : il est plus stable que l'acide iodhydrique, il l'est moins que l'acide chlorhydrique.

Le dédoublement si net de l'anhydride acétique sous l'influence de l'acide bromhydrique parfaitement desséché, et l'action de cet acide sur l'éther acétique, étudiée par

MM. Kraffts, me permettaient d'espérer un bon résultat de mes essais.

Action de l'acide bromhydrique sur les éthers formés par les acides de la série des acides gras $C^{2m} H^{2m} O^4$.

Si l'on introduit dans un tube fermé à une de ses extrémités du formiate de méthyle et qu'on y dirige un courant d'acide bromhydrique sec, une quantité considérable de ce gaz se dissout, et la température du liquide s'élève sensiblement. Lorsque l'éther est complétement saturé, ce que l'on reconnaît aisément au dégagement d'épaisses fumées à l'extrémité ouverte du tube, on ferme celui-ci à la lampe et on le chauffe au bain-marie pendant vingt-quatre heures. Ce temps écoulé, si l'on brise la pointe du tube et qu'on en chauffe légèrement le contenu, il se dégage une vapeur combustible d'une odeur éthérée qu'il n'est pas difficile de condenser et de reconnaître pour du bromure de méthyle. En répétant plusieurs fois ces opérations, il reste dans le tube un liquide acide bouillant à 100 degrés entièrement soluble dans l'eau et la potasse. Ce liquide a présenté tous les caractères de l'acide formique. Soumis à l'analyse, il a donné les résultats suivants :

0,325 de substance, brûlés par l'oxyde de cuivre, ont produit 0,307 d'acide carbonique et 0,131 d'eau. Ces quantités correspondent à la composition centésimale :

C.............	25,8
H.............	4,5

La formule $C^2H^2O^4$ exige :

C.............	26,1
H.............	4,3

On voit donc par cette expérience que le dédoublement de l'éther méthylformique sous l'action de l'acide bromhy-

drique sec est des plus nets. La formule suivante rend compte de cette réaction :

$$\left.\begin{matrix}C^2HO^2\\C^2H^3\end{matrix}\right\}O^2 + HBr = \left.\begin{matrix}C^2HO^2\\H\end{matrix}\right\}O^2 + C^2H^3Br.$$

J'ai encore fait réagir l'acide bromhydrique sec sur quelques éthers, formés par l'esprit de bois avec les acides de la série des acides gras. C'est ainsi que j'ai opéré sur l'acétate, le butyrate, le valérate et l'œnanthylate de méthyle. Les procédés employés sont exactement calqués sur celui que j'ai déjà décrit. Le dédoublement de ces éthers en bromure de méthyle et en acides acétique, butyrique, valérianique, œnanthylique, est très-net. Voici l'analyse des acides obtenus dans ces expériences.

Action de l'acide bromhydrique sur l'éther acétique : produit bouillant entre 119 et 121 degrés.

0,451 de substance, brûlés au moyen de l'oxyde de cuivre, ont produit 0,657 d'acide carbonique et 0,281 d'eau.

Substance acide provenant de l'éther butyrique :

0,726 de matière ont fourni 1,450 d'acide carbonique et 0,600 d'eau.

Composé acide provenant de l'éther valérianique :

0,299 de substance ont donné 0,642 d'acide carbonique et 0,279 d'eau.

Liquide bouillant à 230 degrés provenant de l'éther œnanthylique :

0,302 de substance, brûlés au moyen de l'oxyde de cuivre, ont produit 0,714 d'acide carbonique et 0,298 d'eau.

Ces résultats donnent pour la composition en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.
C......	39,7	54,4	58,6	64,4
H......	6,7	9,2	10,0	10,9

Les formules des acides acétique, butyrique, valérianique, œnanthylique, exigent :

$C^4H^4O^4$, $C^8H^8O^4$, $C^{10}H^{10}O^4$, $C^{14}H^{14}O^4$.

C.....	40,0	C.....	54,5	C.....	58,8	C.....	64,6
H....	6,7	H....	9,1	H....	9,8	H....	10,8

Si, au lieu d'employer les éthers de l'esprit de bois, on opère sur les éthers formés par l'alcool ordinaire, il se passe des phénomènes de décomposition entièrement comparables. Ainsi, en saturant l'éther butyrique deux ou trois fois par du gaz bromhydrique parfaitement desséché et en le portant, après chaque saturation, pendant quelques heures, à la température de 100 degrés, la réaction est complète. Le contenu des tubes, soumis à la distillation au bain-marie, laisse passer dans le récipient une certaine quantité d'un liquide d'une odeur sucrée qui, redistillé à feu nu, bout vers 40 degrés et présente tous les caractères du bromure d'éthyle dont il a aussi la composition, ainsi que le prouve l'analyse suivante :

0,621 de substance, brûlés au moyen de l'oxyde de cuivre, ont produit 0,498 d'acide carbonique et 0,263 d'eau.

D'un autre côté :

0,412 de substance, traités par la chaux et l'azotate d'argent, ont fourni 0,712 de bromure d'argent.

Ces résultats donnent pour la composition en centièmes :

C.............	21,9
H.............	4,7
Br............	73,4

La formule C^4H^5Br exige :

C.............	22,0
H.............	4,6
Br............	73,4

Lorsqu'il ne passe plus de liquide à la température de

100 degrés, on continue la distillation à feu nu, et bientôt le thermomètre reste stationnaire à 160 degrés. Le liquide recueilli à cette température est de l'acide butyrique parfaitement pur.

L'analyse suivante le prouve suffisamment :

0,479 de matière, brûlés au moyen de l'oxyde de cuivre, ont produit 0,392 d'eau et 0,960 d'acide carbonique.

Ce qui donne pour la composition en centièmes :

C.............	54,6
H............	9,1

La formule $C^8H^8O^4$ exige :

C.............	54,5
H............	9,1

J'ai répété les mêmes expériences sur les éthers formés par l'alcool avec les acides formique, œnanthylique, pélargonique. J'ai analysé les acides obtenus par ce moyen, et voici les résultats auxquels je suis arrivé :

1° Produit acide bouillant à 100 degrés, provenant de l'éther formique :

0,357 de matière ont fourni par la combustion au moyen de l'oxyde de cuivre 0,142 d'eau et 0,340 d'acide carbonique.

2° Liquide bouillant à 220 degrés obtenu au moyen de l'éther œnanthylique :

0,332 de substance, brûlés par l'oxyde de cuivre, ont produit 0,330 d'eau et 0,788 d'acide carbonique.

3° Liquide bouillant vers 260 degrés provenant de l'action de l'acide bromhydrique sur l'éther pélargonique :

0,415 de substance ont produit par leur combustion 0,485 d'eau et 1,041 d'acide carbonique.

Ces résultats correspondent aux compositions centésimales suivantes :

	I.		II.		III.
C.....	26,0	C.....	64,7	C.....	68,4
H.....	4,4	H.....	11,0	H.....	11,7

Les formules de ces divers acides exigent :

	I.		II.		III.
C.....	26,1	C.....	64,6	C.. ..	68,3
H.....	4,3	H.....	10,8	H.....	11,5

Action de l'acide bromhydrique sur les éthers formés par les acides de la série des acides aromatiques $C^{2m}H^{2m-8}O^{4}$.

Je n'ai soumis à l'action de cet hydracide que les benzoates d'éthyle et de méthyle. En saturant ces éthers un nombre de fois suffisant par l'acide bromhydrique et en portant, après chaque saturation, les tubes qui les contiennent dans un bain d'eau bouillante, il ne tarde pas à se former une quantité considérable de cristaux qui deviennent bientôt assez abondants pour se prendre en masse. Si l'on brise alors la pointe des tubes et qu'on en chauffe le contenu au bain-marie, on peut recueillir, dans un récipient convenablement refroidi, un liquide plus lourd que l'eau, d'une odeur douce, bouillant à 23 ou à 40 degrés, suivant que l'éther soumis à l'expérience est formé par l'esprit de bois ou par l'alcool. Ces deux composés ne sont autres que du bromure de méthyle ou d'éthyle, ainsi que le prouvent les analyses suivantes :

0,319 du premier de ces composés, traités par la chaux et l'azotate d'argent, ont donné 0,844 de bromure d'argent.

0,510 de la même substance, brûlés au moyen de l'oxyde de cuivre, ont produit 0,235 d'acide carbonique et 0,148 d'eau.

Ce qui donne pour la composition en centièmes :

C.............	12,5
H.............	3,3
Br............	84,4

La formule $C^{2}H^{3}Br$ exige :

C.............	12,6
H.............	3,2
Br............	84,2

0,373 du second corps, traités par la chaux et l'azotate d'argent, ont fourni 0,646 de bromure d'argent.

Ce qui donne pour le poids de brome, contenu dans 100 parties du composé, 73,6.

La formule C^4H^5Br exige 73,4.

Quant aux cristaux restés dans la cornue, on peut les dissoudre dans l'eau chaude, afin de les séparer de la petite quantité de benzoate de méthyle inattaqué dont ils sont imprégnés. Par le refroidissement, ils se précipitent de cette dissolution en paillettes nacrées très-légères, qui ne sont autres que de l'acide benzoïque. L'analyse leur a, en effet, assigné la formule de ce composé :

0,311 de ces cristaux provenant de l'éther formé par l'esprit de bois ont donné, après la combustion au moyen de l'oxyde de cuivre, 0,137 d'eau et 0,782 d'acide carbonique.

Ce qui correspond à la composition centésimale :

C............	68,5
H...........	4,9

0,372 des cristaux provenant du benzoate d'éthyle ont donné 0,161 d'eau et 0,942 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, donnent :

C............	69,0
H...........	4,9

La formule de l'acide benzoïque exige :

C............	68,8
H...........	4,9

De ces expériences il résulte donc que l'action de l'acide bromhydrique sur les éthers formés par les acides aromatiques n'est pas moins nette ni moins générale que celle de ce même composé sur les éthers formés par les acides gras.

Action de l'acide bromhydrique sur les éthers formés par les acides de la série de l'acide oxalique $C^{2m} H^{2m-2} O^8$.

Les éthers, soumis à l'expérience, sont l'oxalate d'éthyle et les éthers succinique et subérique de l'alcool et de l'esprit de bois. Traités de la même manière que les éthers benzoïques, ces composés ne tardent pas à se dédoubler en acide et en bromure d'éthyle ou de méthyle. La séparation des deux composés formés n'est pas difficile ; par la distillation au bain-marie, on enlève les éthers bromhydriques, et on peut purifier les acides par une cristallisation dans l'eau chaude. J'ai fait l'analyse des composés obtenus de cette manière. Voici les résultats que l'expérience m'a fournis.

Acide oxalique :

0,502 de substance, brûlés par l'oxyde de cuivre, ont donné 0,104 d'eau et 0,489 d'acide carbonique.

Ce qui donne pour la composition centésimale :

C.............	26,6
H.............	2,3

La formule $C^4 H^2 O^8$ exige :

C^4.............	26,7
H^2.............	2,2
O^8.............	71,1

Acide succinique :

0,636 de substance, provenant du succinate de méthyle, ont fourni par la combustion, au moyen de l'oxyde de cuivre, 0,301 d'eau et 0,942 d'acide carbonique.

0,708 de matière, provenant du succinate d'éthyle, ont produit dans les mêmes circonstances 0,330 d'eau et 1,045 d'acide carbonique.

Ces résultats conduisent aux compositions centésimales suivantes :

	I.		II.
C...........	40,3	C...........	40,4
H..........	5,3	H..........	5,1

La formule $C^8H^6O^8$ exige :

C.............	40,6
H............	5,1

Acide subérique :

Les corps solides provenant des éthers subériques se précipitent de leur dissolution dans l'eau bouillante sous forme d'une poudre blanche très-légère ; voici les résultats auxquels a conduit la combustion de ces composés, au moyen de l'oxyde de cuivre :

0,436 de substance, préparée par le subérate de méthyle, ont donné 0,322 d'eau et 0,879 d'acide carbonique.

0,480 de matière, retirée du subérate d'éthyle, ont fourni 0,350 d'eau et 0,967 d'acide carbonique.

Ces nombres donnent, pour la composition centésimale :

C........	55,0	C.........	54,9
H........	8,2	H.........	8,1

La formule $C^{16}H^{14}O^8$ exige :

C.............	55,1
H.....	8,0

Quant aux liquides qui ont passé à la distillation au bain-marie, je ne les ai pas analysés ; je me suis contenté de m'assurer qu'ils présentaient les propriétés et qu'ils possédaient le même point d'ébullition que les bromures d'éthyle ou de méthyle.

Des faits qui précèdent il faut conclure que les éthers formés par les acides oxalique, succinique, subérique, traités par le gaz bromhydrique, donnent naissance au bromure du radical alcoolique et à l'acide dont ils sont composés. Ce dédoublement présente quelque singularité, si l'on se rappelle que ces éthers prennent précisément

naissance par l'action de l'acide chlorhydrique sur une dissolution de l'acide dans l'alcool que l'on veut éthérifier. La même remarque peut s'appliquer aux éthers benzoïques.

Action de l'acide bromhydrique sur les éthers formés par les acides appartenant à la série de l'acide carbonique $C^{2m} H^{2m} O^6$.

L'étude de l'action du gaz bromhydrique sec sur l'éther carbonique présentait un nouvel intérêt; car le composé $C^2 H^2 O^6$, dont on pouvait espérer la formation dans ces circonstances, n'est pas connu à l'état de liberté.

Lorsqu'on chauffe au bain-marie à la température de 100 degrés des tubes scellés à la lampe contenant de l'éther carbonique saturé de gaz bromhydrique, le liquide ne tarde pas à se séparer en deux couches. Si on brise alors la pointe du tube (cette pointe doit être très-effilée), et qu'au moyen d'un caoutchouc on adapte à cette extrémité un tube propre à recueillir les gaz, il est facile de recevoir dans une éprouvette une certaine quantité d'un corps gazeux légèrement acide, soluble dans la potasse et troublant l'eau de chaux : c'est du gaz carbonique.

Tout le gaz dégagé, j'ai séparé, au moyen d'une pipette, les deux couches de liquide qui s'étaient formées. La couche inférieure desséchée sur le chlorure de calcium fondu bout vers 40 degrés; elle est incolore et possède l'odeur du bromure d'éthyle. L'analyse lui a aussi assigné la formule de ce composé :

0,452 de substance ont fourni 0,781 de bromure d'argent.

Ce qui donne en centièmes :

Br............ 73,5

L'éther bromhydrique exige :

Br............ 73,3

La couche la plus légère bout entre 100 et 120 degrés ; elle est fortement acide et précipite abondamment par l'azotate d'argent. Après une distillation sur la potasse caustique, elle est neutre et son point d'ébullition, devenu constant, est à 100 degrés. Ce liquide est donc de l'eau tenant en dissolution l'acide bromhydrique qu'on a employé en excès.

Par ces expériences, on voit donc que l'éther carbonique se comporte sous l'influence du gaz bromhydrique de la même manière que les différents éthers sur lesquels nous avons étudié l'action de ce composé ; seulement l'acide $C^2H^2O^6$ qui prend naissance dans ces circonstances se dédouble en eau et en gaz carbonique.

La formule suivante rend parfaitement compte de la réaction :

$$(C^4H^4O)^2, C^2O^4 + 2HBr = 2C^4H^5Br + 2HO + C^2O^4.$$

Venant d'étudier une propriété de l'éther carbonique, qu'il me soit permis de faire sur la préparation de ce composé une remarque que je crois nouvelle.

Pour préparer l'éther carbonique, on fait réagir le sodium sur l'éther oxalique ; un gaz se dégage, et, par la distillation, on sépare facilement l'éther carbonique bouillant à 125 degrés de l'éther oxalique inaltéré qui ne bout qu'à 182 degrés. Si on agissait ainsi, et si on ne cherchait pas à se débarrasser complétement de l'éther oxalique, il n'y aurait rien à dire. Malheureusement on recommande, en général, de faire réagir le sodium jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz. Si on opérait ainsi, on obtiendrait finalement de l'éthylate de soude. Je me suis arrêté, en effet, à un moment intermédiaire, et j'ai pu recueillir un liquide bouillant entre 79 et 81 degrés, soluble dans l'eau et sur lequel le sodium réagissait encore. J'ai analysé ce composé, et voici les résultats auxquels je suis arrivé :

0,470 de substance ont fourni 0,558 d'eau et 0,897 d'acide carbonique.

Ces nombres conduisent à la composition centésimale :

C.............	52,0
H.............	13,2

La formule $C^2H^6O^2$ exige :

C.............	52,2
H.............	13,0

La production de l'alcool dans ces conditions est, de même que la formation de l'éther carbonique, impossible à traduire en équation.

Action de l'acide bromhydrique sur l'éther azotique.

Lorsqu'on fait passer dans ce composé un courant de gaz bromhydrique, la liqueur s'échauffe et ne tarde pas à se colorer en rouge foncé. Ce changement de couleur est dû à la formation de l'acide azotique monohydraté, qui donne naissance à des vapeurs d'acide hypoazotique. En distillant au bain-marie le produit de la réaction, après l'avoir traité par l'eau et desséché sur du chlorure de calcium, j'ai pu m'assurer de la formation d'une certaine quantité d'éther bromhydrique.

J'ai encore essayé l'action des acides chlorhydrique et iodhydrique sur quelques-uns des éthers qui précèdent, tels que les éthers acétique, benzoïque, oxalique, carbonique, et c'est à peine si j'ai pu constater un commencement de décompostion.

Action des hydracides sur les alcools.

Les alcools peuvent être considérés comme des éthers dans lesquels le radical acide est remplacé par une molécule d'hydrogène. A ce titre, l'étude de l'action que les hydracides exercent sur ces composés devait trouver sa place ici.

Lorsqu'on sature l'alcool ordinaire avec de l'acide chlorhydrique, par exemple, et qu'on soumet le mélange à la distillation, on obtient du chlorure d'éthylène, tandis qu'il reste de l'eau dans le vase où on a opéré.

La formule suivante rend compte de la réaction :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + HCl = \begin{matrix} C^4H^5 \\ Cl \end{matrix} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O^2.$$

C'est là le moyen généralement employé pour préparer l'éther chlorhydrique.

L'acide bromhydrique et l'acide iodhydrique donnent lieu, en réagissant sur l'alcool, à la même réaction, et l'action de ces trois hydracides sur l'esprit de bois est la même que sur l'alcool ordinaire.

On voit que l'acide bromhydrique détermine dans l'alcool un dédoublement semblable à celui qu'il produit dans un éther composé. Les deux formules qui suivent sont parallèles :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + HBr = \begin{matrix} C^4H^5 \\ Br \end{matrix} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O^2.$$

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right\} O^2 + HBr = \begin{matrix} C^4H^5 \\ Br \end{matrix} + \left.\begin{matrix} H \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right\} O^2.$$

Action des hydracides sur les éthers sulfuriques.

On sait que, par l'action du gaz bromhydrique sur l'éther ordinaire, on obtient de l'eau et du bromure d'éthyle; mais, si l'acide n'est pas en excès, il est facile de constater la formation de l'alcool; on peut donc admettre que, dans la réaction de ces deux composés, il se forme d'abord de l'alcool et du bromure d'éthyle, et qu'ensuite l'acide bromhydrique, réagissant encore sur l'alcool, le décompose, ainsi que nous venons de le voir. La formule qui rend compte de la réaction du gaz bromhydrique sur l'éther sulfurique, dégagée de toute action secondaire, est donc la suivante :

$$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2+\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}=\begin{matrix}C^4H^5\\Br\end{matrix}+\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2.$$

Cette formule montre encore que l'action de l'acide bromhydrique sur l'oxyde d'éthyle est entièrement comparable à celle que ce gaz exerce sur les éthers et sur les acides anhydres.

Les acides chlorhydrique et iodhydrique déterminent dans l'éther un dédoublement analogue.

L'oxyde de méthyle, placé dans les mêmes conditions que l'éther sulfurique, donne lieu aux mêmes phénomènes.

Action des hydracides sur les éthers sulfhydriques et sur les mercaptans.

Les expériences, dont je vais indiquer ici les résultats, sont contenues dans un travail très-intéressant et très-étendu, dans lequel M. Cahours a étudié toute une nouvelle classe de composés.

En faisant réagir l'acide iodhydrique sur le sulfhydrate de sulfure de méthyle, ce savant a remarqué que la réaction qui se produisait devait être représentée par l'équation suivante :

$$3\left.\begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}S^2+HI=\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\\C^2H^3\\I\end{matrix}\right\}S^2+4HS.$$

Le mercaptan éthylique donne lieu, avec l'acide iodhydrique, à des phénomènes entièrement comparables. Les produits de la réaction sont l'acide sulfhydrique et l'iodure de triéthylsulfide.

L'acide bromhydrique réagit aussi sur les composés sulfurés dont il vient d'être question; il se forme dans ces circonstances du gaz sulfhydrique et du bromure de triéthylsulfide ou de triméthylsulfide, suivant que l'éther sur lequel on opère appartient à l'alcool ou à l'esprit de bois.

Ainsi, après les réactions que je viens d'indiquer, il

semblerait que les mercaptans ne se conduisent pas, sous l'influence des hydracides, de la même manière que les alcools, et qu'ils font par conséquent exception à la loi générale de décomposition des éthers sous l'action de ces composés.

Cependant on peut, en faisant une remarque bien simple, faire voir que cette exception n'est qu'apparente, et qu'en réalité, au contraire, les mercaptans se comportent exactement comme les alcools. C'est encore dans le travail de M. Cahours qu'il faut chercher les preuves expérimentales de ce que j'avance. Ce chimiste a fait voir que le sulfhydrate de sulfure de méthyle, par exemple, chauffé en vase clos à la température de 100 degrés avec de l'iodure de méthyle, ne tarde pas à donner la réaction suivante :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\} S^2 + 2\,\begin{matrix} C^2H^3 \\ I \end{matrix} = \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ I \end{matrix}\right\} S^2 + HI.$$

Il se forme dans ces conditions de l'acide iodhydrique et de l'iodure de triméthylsulfide.

Après cette réaction, il est facile d'admettre que, dans l'action réciproque de l'acide iodhydrique et du mercaptan méthylique, il se forme d'abord de l'acide sulfhydrique et de l'iodure de méthyle, et qu'ensuite l'iodure de méthyle formé réagit à son tour sur le mercaptan inattaqué pour donner lieu à la réaction dont je viens d'écrire la formule.

Dans cette hypothèse, on pourrait représenter les deux phases de la réaction par les équations :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\} S^2 + HI = \begin{matrix} C^2H^3 \\ I \end{matrix} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} S^2,$$

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\} S^2 + 2\,\begin{matrix} C^2H^3 \\ I \end{matrix} = \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ I \end{matrix}\right\} S^2 + 2\,HI.$$

On voit que la première formule est tout à fait semblable à celle qui rend compte de la formation de l'iodure d'éthyle par l'action de l'acide iodhydrique sur l'alcool :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + HI = \begin{matrix} C^4H^5 \\ I \end{matrix} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O^2.$$

M. Cahours a encore étudié l'action des hydracides sur les éthers sulfhydriques. C'est dans ces recherches qu'il a vu que la réaction qui se produisait entre le sulfhydrate de sulfure de méthyle et l'acide iodhydrique avait lieu dans le sens indiqué par l'égalité suivante :

$$2 \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} S^2 + HI = \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ I \end{matrix}\right\} S^2 + \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\} S^2.$$

Ici encore, on peut faire remarquer que cette formule exprime seulement la réaction finale ; on peut admettre, en effet, que par l'action de l'acide iodhydrique sur le sulfure de méthyle, il se forme d'abord du mercaptan méthylique et de l'iodure de méthyle, et qu'ensuite l'iodure de méthyle réagit sur l'éther non décomposé, ainsi que M. Cahours l'a montré. Les deux phases de la réaction seraient alors représentées par les équations :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} S^2 + HI = \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\} S^2 + \begin{matrix} C^2H^3 \\ I \end{matrix},$$

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} S^2 + \begin{matrix} C^2H^3 \\ H \end{matrix} = \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ I \end{matrix}\right\} S^2.$$

La première des équations montre que l'éther sulfhydrique de l'esprit de bois se comporte, sous l'action des hydracides, comme l'éther ordinaire du même alcool qui fournit avec ces composés la réaction suivante :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + HI = \left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + \begin{matrix} C^2H^3 \\ I \end{matrix}.$$

Il est vrai que, dans ce cas, si l'on emploie une quantité suffisante d'acide iodhydrique, celui-ci réagit aussi sur l'alcool, et il se forme, en dernière analyse, de l'eau et de l'iodure de méthyle ; mais pour les composés sulfurés, nous avons vu que les hydracides réagissent aussi sur les mercaptans pour produire des phénomènes entièrement comparables.

L'éther sulfhydrique donne lieu aux mêmes réactions, et par suite aux mêmes remarques que le sulfure de méthyle. Au lieu de l'iodure de triméthylsulfide, c'est de l'iodure de triéthylsulfide qui prend naissance.

L'acide bromhydrique, en réagissant sur ces mêmes composés, produit, mais avec moins de rapidité, des réactions tout à fait semblables.

Comme on le voit, il faut admettre que les éthers, sur lesquels je viens d'étudier l'action de l'acide bromhydrique, se dédoublent tous et d'une manière parfaitement nette en bromure du radical alcoolique et en acide correspondant. Ce sont aussi ceux qui, sous l'action de la potasse, se comportent d'une manière constante.

L'action de l'acide bromhydrique est même plus générale que celle des alcalis ; car, ainsi qu'on l'a vu, ces composés déterminent dans les alcools un dédoublement analogue à celui qu'ils produisent avec les éthers, ce qui n'a pas lieu avec la potasse.

Je vais indiquer maintenant les résultats auxquels je suis arrivé en étudiant l'action des hydracides sur les éthers cyaniques ; ces éthers ne suivent pas la même loi que les autres et donnent lieu, sous l'influence de ces réactifs, à des réactious singulières, ainsi qu'avec la potasse.

Action de l'acide chlorhydrique sur l'éther cyanique.

Tout le monde connaît les belles expériences de M. Wurtz et les résultats remarquables auxquels il est

arrivé en faisant réagir la potasse caustique sur l'éther cyanique. C'est par ce moyen que ce chimiste a découvert les ammoniaques composées. La formule qui rend compte de la formation de l'éthyliaque dans ces conditions est la suivante :

$$C^4H^5O, C^2AzO + 2HO = C^4H^5H^2Az + C^2O^4.$$

Il existe, ainsi que je viens de le montrer, une analogie si grande entre l'action de la potasse et celle des hydracides sur les éthers, que je croyais qu'ici encore l'acide chlorhydrique anhydre se comporterait comme les alcalis, et qu'il se formerait dans la réaction réciproque de ces composés de l'éthyliaque et du gaz chloroxycarbonique d'après l'équation

$$C^4H^5O, C^2AzO + 2HCl = C^4H^5H^2Az + C^2O^2Cl^2.$$

Ce n'est pas à ce résultat que l'expérience m'a conduit.

Si l'on place dans une cornue de l'éther cyanique parfaitement sec, et qu'on y dirige un courant de gaz chlorhydrique bien desséché, la température s'élève jusqu'à ce que le gaz ne soit plus absorbé. On peut alors soumettre à la distillation le contenu du vase dans lequel on a opéré la réaction, et l'on reconnaît que ce liquide passe à la distillation pour la plus grande partie entre 105 et 115 degrés, en éprouvant cependant un commencement de décomposition, et en laissant dans une cornue un léger résidu charbonneux. J'ai redistillé le liquide et j'ai analysé la portion bouillant entre 108 et 112 degrés :

0,417 de substance, brûlés au moyen de l'oxyde de cuivre, ont produit 0,213 d'eau et 0,515 d'acide carbonique.

0,521, traités par la chaux et l'azotate d'argent, ont fourni 0,694 de chlorure d'argent.

Enfin 0,354 de substance, chauffés avec de la chaux sodée, ont produit une quantité d'ammoniaque qui a saturé 1,635

d'acide sulfurique, ce qui suppose la formation de 0,567 d'ammoniaque, et par suite la présence de 0,467 d'azote.

Ces divers résultats conduisent à la composition centésimale suivante :

C..................	33,6
H..................	5,6
Az..................	13,2
Cl..................	33,3

La formule C^4H^5O, C^2AzO, HCl exige :

C..................	33,5
H..................	5,5
Az..................	13,0
Cl..................	33,0

On voit donc que, par l'action de l'acide chlorhydrique sec sur l'éther cyanique, il se forme un produit unique : c'est une combinaison pure et simple de l'éther et de l'acide ; l'éther cyanique se comporte donc comme une base à la manière de l'hydrogène phosphoré.

La combinaison ainsi obtenue est liquide à la température ordinaire, incolore, d'une odeur piquante ; elle fume légèrement à l'air, et, au contact d'une atmosphère chargée de vapeur d'eau, elle ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline entièrement blanche.

Lorsqu'on met dans un petit tube, fermé à une de ses extrémités, une certaine quantité de ce liquide et qu'on y verse quelques gouttes d'eau, celle-ci surnage d'abord, et il n'y a pas de réaction ; mais bientôt on voit des bulles gazeuses se former à la surface de séparation des deux liquides ; la température s'élève alors avec rapidité, en même temps que le dégagement de gaz augmente considérablement ; si l'on a mis peu d'eau, le contenu des tubes se prend par le refroidissement en une masse de cristaux.

Traitée par l'eau, cette matière solide se dissout avec facilité et donne, par le bichlorure de platine, naissance à

un précipité jaune abondant. Cette poudre se dissout dans l'eau bouillante et s'en précipite par le refroidissement en fort beaux cristaux qui ne sont autres que du chlorure double de platine et d'éthyliaque.

L'analyse lui a assigné la formule de ce composé :

0,901 de substance, brûlés au moyen de l'oxyde de cuivre, ont produit 0,267 d'eau et 0,311 d'acide carbonique.

0,238 de matière, calcinés au rouge, ont laissé pour résidu 0,093 de mousse de platine.

0,311 de matière, traités par la chaux et l'azotate d'argent, ont fourni 0,531 de chlorure d'argent.

0,417 de substance ont fourni, au moyen de la chaux sodée, 0,289 d'ammoniaque : ce poids d'ammoniaque correspond à 0,238 d'azote.

Ces résultats conduisent à la composition centésimale suivante :

C..................	9,4
H..................	3,2
Pt..................	39,0
Cl..................	42,6
Az..................	5,6

La formule $C^4H^7AzHCl + PtCl^2$ exige :

C..................	9,6
H..................	3,2
Pt..................	39,1
Cl..................	42,5
Az..................	5,6

Le composé solide qui se forme dans ces conditions est donc du chlorhydrate d'éthyliaque.

Quant au gaz qui se dégage, on peut en recueillir une petite éprouvette et vérifier qu'il présente tous les caractères de l'acide carbonique.

La formule suivante peut servir à rendre compte de cette

réaction

$$C^4H^5O, C^2AzO, HCl + 2HO = C^4H^7Az, HCl + 2CO^2.$$

Action de l'acide bromhydrique sur l'éther cyanique.

Cet hydracide se dissout dans l'éther cyanique avec dégagement de chaleur et en donnant naissance à une combinaison pure et simple; le produit de la réaction, soumis à la distillation, bout entre 118 et 122 degrés; soumis à l'analyse, il a fourni les résultats suivants :

0,612 de substance, brûlés au moyen de l'oxyde de cuivre, ont produit 0,527 d'acide carbonique et 0,216 d'eau;

0,298 de matière, traités par la chaux et par l'azotate d'argent, ont fourni 0,370 de bromure d'argent.

L'ammoniaque provenant du traitement de 0,502 du même composé par la chaux sodée a saturé 1,579 d'acide sulfurique : cette quantité correspond à 0,452 d'azote.

Ces résultats traduits en centièmes donnent :

C..................	23,5
H..................	4,1
Br.................	52,8
Az.................	9,0

La formule $C^4H^5OC^2AzOHBr$ exige :

C..................	23,7
H..................	4,0
Br.................	52,6
Az.................	9,2

Elle est entièrement comparable, par sa composition et ses propriétés, à celle que nous a fournie l'action de l'acide chlorhydrique sur le même éther.

C'est ainsi que, soumise à la distillation, elle laisse comme le chlorhydrate un léger dépôt de charbon. Exposé à l'air humide ou traité par l'eau, ce composé se détruit en

laissant dégager de l'acide carbonique et en produisant du bromhydrate d'éthyliaque. Si l'on verse au contraire de la potasse dans le liquide et qu'on le chauffe légèrement, il se dégage un gaz dont l'odeur rappelle celle de l'ammoniaque. On peut recueillir ce gaz dans de l'acide chlorhydrique. Cette nouvelle dissolution, traitée par le bichlorure de platine, donne naissance à un précipité jaune qui se dissout dans l'eau bouillante, d'où il se dépose par le refroidissement en fort beaux cristaux qui ne sont autres que du chlorure double de platine et d'éthyliaque.

0,476 de substance, soumis à la calcination, ont laissé 0,187 de mousse de platine pour résidu.

Ce résultat donne pour 100 parties de composé :

39,2 de platine.

La formule $C^4H^7 AzHCl + PtCl^2$ exige

39,1.

La réaction qui a lieu entre l'eau et le bromhydrate d'éther cyanique peut être représentée par l'équation suivante :

$$C^4H^5O\ C^2AzOHBr + 2HO = C^2O^4 + C^4H^7AzHBr.$$

Les composés que je viens d'étudier présentent, comme on le voit, une grande analogie avec la combinaison d'acide chlorhydrique et d'acide cyanique. Leur composition et leurs propriétés sont analogues.

Par l'action de l'eau sur le chlorhydrate d'éther cyanique, on obtient du chlorhydrate d'éthyliaque et de l'acide carbonique; sous l'influence du même composé, le chlorhydrate d'acide cyanique fournit du chlorure d'ammonium et du gaz carbonique.

Introduits dans des tubes fermés et chauffés au bainmarie, à la température de 100 degrés, le chlorhydrate et le bromhydrate d'éther cyanique ne tardent pas à se décomposer complétement. En brisant la pointe effilée du tube,

on observe un dégagement considérable d'acide chlorhydrique ou d'acide bromhydrique, et il reste dans le tube un corps cristallisé que l'on peut purifier en le dissolvant dans l'alcool bouillant. Ce corps n'est autre que de l'éther cyanurique, ainsi que l'a prouvé son analyse :

0,339 de substance, brûlés par l'oxyde de cuivre, ont produit 0,217 d'eau et 0,629 d'acide carbonique.

Ces résultats donnent pour la composition centésimale :

C.............	50,6
H............	7,1

La formule de l'éther cyanurique exige :

C.............	50,7
H............	7,0

La décomposition produite par l'action de la chaleur sur ces composés est donc aussi entièrement semblable à celle que le même agent détermine dans la combinaison d'acide chlorhydrique et d'acide cyanique; en effet, sous l'influence d'une température peu élevée, ce composé est détruit, de l'acide chlorhydrique se dégage, et il reste de l'acide cyanurique.

Action des hydracides sur l'éther cyanique obtenu par M. Cloëz en faisant réagir le chlorure de cyanogène sur l'éthylate de soude.

On sait que M. Cloëz a préparé, par la réaction de ces deux composés, une substance neutre aux réactifs, non volatile et insoluble dans l'eau; ce liquide est isomère avec l'éther cyanique de M. Wurtz, dont il diffère sous tous les rapports. L'action de la potasse sur l'éther de M. Cloëz donne des résultats qui rentrent dans la règle générale; il se forme de l'alcool et du cyanate de potasse :

$$C^2AzO,C^4H^5O + KOHO = C^4H^6O^2 + KO,C^2AzO.$$

Seulement, le cyanate de potasse ne tarde pas à se trans-

former en cyanurate de potasse, de sorte que c'est ce dernier produit qu'on obtient.

En présence de ces faits, il était intéressant de rechercher quelle serait l'action des hydracides sur le nouvel éther. J'ai pu réaliser ces expériences, grâce à l'obligeance de M. Cloëz qui a bien voulu mettre à ma disposition une certaine quantité de ce composé.

Si l'on dirige un courant d'acide chlorhydrique bien sec dans un tube renfermant cette substance, ce gaz est absorbé et le liquide devient visqueux. Cette dissolution, abandonnée à elle-même dans un vase fermé, se prend du jour au lendemain en une masse blanche et solide. Chauffé au bain-marie, le produit de la réaction laisse dégager un gaz que l'on peut recueillir sur l'eau; ce gaz, après avoir été lavé avec une dissolution étendue de potasse, possède une odeur éthérée, brûle avec une flamme verdâtre, et peut être condensé au moyen d'un mélange refrigérant de glace et de sel. Ce composé n'est autre que du chlorure d'éthyle. La distillation terminée, on reprend par l'acide azotique bouillant le résidu de l'opération. Ce corps se dissout et se précipite bientôt sous forme de petits grains cristallins. Ce composé lavé à l'eau froide a été analysé.

0,322 de substance, brûlés au moyen de l'oxyde de cuivre, ont produit 0,072 d'eau et 0,327 d'acide carbonique.

Ces nombres donnent pour la composition centésimale :

C.............	27,7
H............	2,5

La formule $C^6 Az^3 O^3, 3HO$ exige :

C.............	27,9
H............	2,3

J'ai trouvé ainsi que cette substance était de l'acide cyanurique.

L'éther cyanique de M. Cloëz, traité par l'acide chlor-

hydrique, fournit donc du chlorure d'éthyle et de l'acide cyanurique.

La formule suivante rend parfaitement compte de la réaction :

$$3(C^2AzO,C^4H^5O) + 3HCl = C^6Az^3O^3,3HO + 3(C^4H^5Cl).$$

Si, au lieu d'employer l'acide chlorhydrique, c'est à l'acide bromhydrique que l'on a recours, on observe un dédoublement analogue.

L'éther saturé d'acide bromhydrique s'épaissit beaucoup et se prend en masse au bout de peu de temps. Par une distillation ménagée, il est facile de recueillir un liquide pesant, insoluble dans l'eau, d'une odeur douce et éthérée. Ce corps redistillé bout à 40 degrés ; soumis à l'analyse, il a présenté la composition du bromure d'éthyle :

0,362 de substance, brûlés par l'oxyde de cuivre, ont produit 0,115 d'eau et 0,176 d'acide carbonique.

0,414 de la même matière, traités par la chaux et l'azotate d'argent, ont fourni 1,097 de bromure d'argent.

Ces nombres conduisent à la composition centésimale suivante :

C.............	12,6
H............	3,2
Br............	84,3

La formule C^4H^5Br exige :

C.............	12,6
H............	3,2
Br............	84,2

Lorsqu'il ne distille plus de liquide, il reste, dans le vase où l'on a opéré, une matière blanchâtre. J'ai vérifié que cette substance présentait tous les caractères de l'acide cyanurique ; soluble dans l'acide sulfurique concentré, elle se précipite de cette dissolution par l'eau froide ; elle se dissout également dans la potasse et dans l'alcool bouillant ;

enfin, traitée par une dissolution de cuivre ammoniacale, elle fournit un précipité violet.

L'action de l'acide bromhydrique sur l'éther cyanique de M. Cloëz est donc analogue à celle de l'acide chlorhydrique; elle peut être représentée par l'équation suivante :

$$3(C^4H^5O, C^2AzO) + 3HBr = 3C^4H^5Br + C^6Az^3O^3, 3HO.$$

L'éther cyanique est donc, de tous les éthers que j'ai étudiés, le seul qui, sous l'action des hydracides, se comporte d'une manière singulière; mais on a vu qu'à côté de l'éther de M. Wurtz venait se placer le composé obtenu par M. Cloëz, et que cette dernière substance, traitée par les hydracides, donnait des résultats tout à fait comparables à ceux fournis par les autres éthers. Ce serait donc au produit obtenu par l'action du chlorure de cyanogène sur l'alcool potassé qu'il faudrait donner le nom d'*éther cyanique;* sa formule devrait s'écrire

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^2Az \end{matrix}\right\} O^2.$$

Quant à la substance provenant de la réaction du sulfovinate et du cyanate de potasse, les propriétés qu'elle possède tendraient à la faire dériver plutôt de l'ammoniaque. Dans cette hypothèse, sa composition doit être, ainsi qu'on l'a déjà proposé, représentée par la formule

$$Az \left\{\begin{matrix} C^2O^2 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right. .$$

Si l'on admet ce qui précède et si l'on considère l'éther de M. Cloëz comme le véritable éther cyanique, on voit qu'aucun éther ne se soustrait à la règle générale de décomposition que je viens de signaler. On peut donc dire que tous les corps neutres dérivés de l'eau se décomposent d'une manière constante sous l'action de l'acide bromhydrique, en donnant lieu à une réaction dont la formule générale

serait la suivante :

$$\left.\begin{matrix} A \\ A' \end{matrix}\right\} O^2 + HBr = ABr + \left.\begin{matrix} A' \\ H \end{matrix}\right\} O^2.$$

Dans cette formule, A et A′ désignent des groupes quelconques et l'hydrogène lui-même.

On peut donner encore plus de généralité à cette loi en remarquant l'action que les hydracides exercent sur les bases. La réaction fournie par ces composés entre évidemment dans la règle générale que j'ai cherché à établir. Parmi les substances dérivées de l'eau, les acides seuls font donc exception à cette loi.

MÉMOIRE SUR LA THERMODYNAMIQUE;

PAR M. G.-A. HIRN.

PREMIÈRE PARTIE.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LA DILATATION ET SUR LA CAPACITÉ CALORIFIQUE, A DE HAUTES TEMPÉRATURES, DE QUELQUES LIQUIDES TRÈS-VOLATILS.

Dans la première Partie de mon ouvrage sur la *Théorie mécanique de la chaleur*, j'ai montré que cette science se partage naturellement en deux branches distinctes. L'une concerne les phénomènes de travail *externe* auxquels donne lieu l'action du calorique sur les corps. L'autre, au contraire, pénètre en quelque sorte dans les corps pour s'occuper surtout de ce qui s'y passe sous l'action du calorique.

Tandis que la première de ces branches constitue déjà une science complète et des plus avancées, la seconde est à peine dans son enfance. Et cependant elle ne le cède en

rien à la première quant à son importance; elle ouvre un horizon nouveau à la Chimie, par exemple; elle est appelée à trancher définitivement bon nombre de questions de métaphysique sur lesquelles on discute depuis des siècles bien en vain.

Dans le chapitre qui termine cette première Partie de mon ouvrage, j'ai cherché à mettre en lumière ce que nous possédons déjà de données positives quant à l'état interne des corps, quant aux changements qu'y opère la chaleur; mais j'ai montré combien de données nous manquent encore pour porter la seconde branche de la thermodynamique à la hauteur de la première au point de vue de la certitude des déductions théoriques, et j'ai indiqué en même temps quelles sont les recherches expérimentales qui conduiront le plus directement à ce but.

Depuis la publication de cet ouvrage, j'ai eu la satisfaction de pouvoir entreprendre et mener même déjà à bonne fin quelques-unes des recherches qui étaient les plus indispensables. Je me propose de rester dans cette voie tant que les difficultés à surmonter ne dépasseront point ce qui est possible dans l'état actuel de la *science instrumentale,* et je publierai successivement les résultats obtenus sous forme de Mémoires, qui formeront ainsi une suite naturelle à mon ouvrage.

Ce premier Mémoire aura pour objet la détermination simultanée des variations qu'éprouvent, par suite de celles de la température, le volume et la capacité calorifique *vulgaire* d'un certain nombre de liquides caractéristiques à composition chimique bien connue. Les liquides que j'ai choisis sont : l'eau, le sulfure et le bichlorure de carbone, l'alcool anhydre et l'éther sulfurique, et accessoirement l'essence de térébenthine. L'exposé de ces recherches montrera promptement au lecteur en quoi elles diffèrent de celles qui ont été faites dans la même direction par

MM. Regnault, Pierre, Drion, Kopp et Frankenheim; il me suffira, pour le moment, de dire qu'elles sont une continuation et non une répétition, bien moins encore une vérification de celles qu'avaient faites ces habiles physiciens.

Je diviserai, comme de raison, ce Mémoire en deux Parties : l'une sera consacrée à la description et à l'exposé des résultats numériques des expériences; l'autre sera consacrée aux déductions théoriques et analytiques qui découlent des expériences. Avant d'entrer en matière, je m'arrête un instant sur une question personnelle que le lecteur appréciera immédiatement à sa valeur.

J'ai dit plus haut que j'ai eu la satisfaction de *pouvoir* entreprendre ces expériences. C'est pour moi à la fois un devoir et un vrai plaisir de préciser le sens du mot en italique.

Habitué depuis longtemps à travailler dans l'isolement et à faire de la science expérimentale sur une assez large échelle avec mes seuls moyens, je me suis ici cependant trouvé en face de recherches importantes qui, tout compte fait, dépassaient mes ressources, et, sous peine de renoncer à ce long travail, j'ai dû recourir à l'appui de l'une de nos administrations supérieures. Qu'il me soit permis de remercier publiquement le Ministre éclairé et bienveillant qui a compris de prime abord le sens impersonnel de ma demande, et qui y a satisfait dans la mesure du possible. Indépendant de position et de caractère, je puis adresser librement ces paroles à M. Duruy, sans crainte de paraître suspect à qui que ce soit d'exprimer autre chose qu'un sentiment légitime de gratitude comme homme de science, et au nom même de la science.

Dans la construction et la disposition locale de mes appareils, j'ai suivi le principe qui m'a jusqu'ici guidé dans tous mes travaux d'observateur. Il n'est pas indifférent de bien le caractériser. Toute observation des phénomènes natu-

rels, faite avec les instruments spéciaux qu'elle nécessite, doit, pour donner des résultats corrects, subir certaines corrections spéciales aussi et dépendant de la nature des instruments employés. En d'autres termes, les nombres bruts fournis par l'observation directe doivent toujours être soit diminués, soit augmentés d'une certaine quantité pour exprimer la vérité, et le rapport qui existe entre le nombre final correct et le nombre brut ne peut jamais, absolument parlant, être égal à l'unité; mais la grandeur de ce quotient est une variable qui, dans une certaine mesure, dépend de la méthode employée. Cela posé, l'observateur a ici à opter entre deux voies également bonnes. Sans s'inquiéter de la grandeur des différences qui existent entre les nombres bruts et les nombres finaux, il peut appliquer toutes ses ressources expérimentales et toute sa sagacité à bien déterminer ces différences. Ou bien, au contraire, se préoccupant de la grandeur de ces différences, il peut chercher à la réduire autant que possible, afin que les erreurs inévitables amenées dans son évaluation ne troublent que d'une manière insensible le résultat final cherché.

Le choix entre ces deux voies est commandé, sinon en totalité, du moins en grande partie, par les dimensions relatives des appareils, par la quantité relative des matières ou des forces sur lesquelles on expérimente. Si l'on opère en petit, la première voie s'impose d'elle-même; si, au contraire, on opère sur une échelle extrêmement grande, c'est la seconde voie qui s'ouvre à nous. C'est la première voie que suivent la plupart des physiciens modernes; dans la plupart de mes travaux, j'ai, au contraire, suivi presque exclusivement la seconde.

Ce seul énoncé dit que ce n'est point dans un esprit de critique que je fais ce parallèle entre les deux méthodes. J'éprouve au contraire bien plutôt le besoin de justifier celle que j'ai employée, et de me justifier moi-même. Cha-

cune de ces méthodes, en effet, a ses avantages et ses inconvénients particuliers; il y a, je crois, parité entre elles en ce sens, et les résultats que donnent l'une et l'autre dépendent toujours, en dernière analyse, du talent de celui qui les applique. Mais je pense que le même observateur ne pourrait pas impunément passer brusquement et sans préparation de l'emploi de l'une à celui de l'autre. Celui qui s'est exercé à opérer en petit, et qui apporterait sans modifications ses habitudes à une expérience faite très en grand, serait exposé, en s'évertuant sur des corrections infinitésimales, à perdre un temps précieux et à laisser échapper de très-grosses fautes; et réciproquement, celui qui voudrait transporter ses habitudes du grand au petit commettrait au début des erreurs impardonnables.

Mes travaux sur les machines à vapeur, sur la chaleur humaine, sur les frottements des machines dans les grandes usines, etc., m'ont, dès l'origine, contraint d'opérer sur une échelle colossale. Si, dans des recherches qui comportaient des proportions moindres, je suis resté fidèle à la même méthode, c'est par prudence personnelle et non par suite d'une critique portée contre l'autre méthode. Une description fidèle des procédés qui m'ont servi dans les recherches que je publie permettra bientôt au lecteur de juger si j'ai eu tort ou raison d'agir ainsi.

Un même appareil m'a servi dans les deux genres si différents d'expériences dont je vais parler, et m'a permis de les exécuter simultanément. Je le décrirai donc tout de suite dans son ensemble, sauf à signaler en temps et lieu les modifications légères qu'il fallait lui faire subir pour l'un ou l'autre genre. (*Voir Pl. I, fig.* 1.)

RR, réservoir cylindrique de 7^{lit},9254, en cuivre rouge, fermé à son milieu supérieur par un bouchon creux *bb'b'b*, porté par un tube *tt't'* en fer de 1 mètre de hauteur.

BB, réservoir en fonte de fer épaisse, de 2 litres, terminé au haut en calotte sphérique, et au bas par un fond plat.

Le tube *ttt't'* était solidement vissé et soudé au haut du dôme de BB.

Le fond plat *ff* portait : 1° un robinet d'évacuation *r*; 2° un tube en fer coudé *mmmm*, dont la branche verticale avait $10^m,5$ de hauteur; 3° une ouverture centrale munie d'une boîte à étoupe par laquelle pénétrait jusqu'en RR un axe en fer terminé par une fourche ou agitateur *aa*, et portant à son extrémité inférieure une poulie commandée, à l'aide d'une ficelle sans fin, par une poulie motrice à mouvement régulier et continu.

Le réservoir BB reposait sur l'étage inférieur *ee* très-solide de la table en bois TT*ee*. Le tube *tttt'* traversait à frottement le milieu du plateau TT, et s'élevait à $0^m,3$ au-dessus.

Tout l'appareil était placé au milieu d'un grand atelier vide, de 8 à 10 mètres de côté sur 12 mètres de hauteur. Le tube *mmmm* traversait le plancher supérieur et unique de l'atelier, et portait un tube vertical en verre de 1 mètre de hauteur sur $0^m,025$ de diamètre, divisé en centimètres cubes. Au-dessous de ce tube en verre se trouvait un robinet à trois lumières permettant de faire communiquer *mmmm* avec le tube vertical ou avec le tube de déversement *gg*.

DILATATION DES LIQUIDES.

L'appareil étant bien nettoyé et séché, on vissait au robinet *r* un tube coudé d'environ $0^m,5$ de hauteur, et terminé par un entonnoir; on versait du mercure jusqu'à ce que le liquide restât stationnaire dans l'entonnoir. De la sorte BB était totalement plein de ce métal, qui, dans le tube *ttt't'*, s'élevait à $0^m,5$ du fond de BB.

Le bouchon creux *bbb'b'* étant dévissé, on faisait tourner l'agitateur, et l'on introduisait le liquide à essayer jusqu'à ce que RR fût totalement plein, et que l'on ne vît plus arriver aucune bulle d'air à l'orifice. Puis on remet-

tait doucement le bouchon en aspirant avec une pipette le liquide qu'il déplaçait et faisait déborder, et on vissait solidement cet obturateur.

Puis on recouvrait le réservoir de deux boîtes cubiques qui reposaient sur le pourtour du plateau TT :

1° L'une externe *ssss*, en bois de sapin épais, percée à son plafond d'une ouverture centrale où pénétrait la tête *bb* de l'obturateur;

2° L'autre interne *vvvv*, en tôle, éloignée partout à $0^m,05$ des parois internes de la précédente, et percée à son plafond d'une très-large ouverture circulaire. Sous ces boîtes et aux quatre coins du plateau TT se trouvaient des becs à gaz qu'on pouvait allumer et inspecter par des lucarnes pratiquées aux boîtes, et qu'on pouvait régler ou éteindre à l'aide de robinets externes. Le plafond de la caisse en bois portait en outre une ouverture qu'on pouvait varier et qui donnait issue aux gaz chauds.

Dans cet état de choses, on plaçait dans la poche *bbb'b'*, un thermomètre centigrade à mercure (Fastré aîné), divisé, de — 6 degrés à + 102 degrés, en degrés sous-divisés en cinquièmes. La lecture de ce thermomètre se faisait à l'aide d'une bonne lunette placée à 4 mètres de distance, et portant à son oculaire un fil de soie horizontal. Ce fil permettait d'apprécier à coup sûr les vingtièmes de degré.

On remplissait de mercure la branche verticale du tuyau *mmmm*, et le tube divisé lui-même. On attendait que le thermomètre du réservoir RR fût parfaitement stationnaire, et l'on tournait alors la clef du robinet *r'* de façon que le tube *mm* fût en communication avec le bec *g* de déversement.

La température du thermomètre en *bbbb* étant inscrite, on allumait les becs à gaz; on recueillait le mercure, qui commençait aussitôt à couler par *g*, et quand le thermomètre s'était élevé d'un certain nombre voulu de degrés, on éloignait ou l'on modérait les flammes de façon que le

mercure cessât de déverser, sans toutefois reculer dans le tube gg', et l'on attendait que le thermomètre en $bbb'b'$ fût lui-même devenu stationnaire. Dans ces conditions, et par suite de l'action de l'agitateur, on était sûr que tout le liquide contenu en RR s'était élevé de la température connue t_0 à la température connue aussi t_1. D'après tout ce qui précède, on voit que l'ensemble de l'appareil constituait de fait un immense thermomètre à déversement, où la dilatation du liquide avait lieu sous une pression constante égale à la hauteur H de la colonne de mercure du tube *mmmm* augmentée de la pression B du baromètre, soit (en moyenne) $10^m,5 + 0^m,75 = 11^m,25$.

Les deux seules précautions à prendre pour que l'instrument donnât des déterminations correctes étaient : 1° de s'arrêter toujours, pour la dernière opération, à une température t_m notablement inférieure au point d'ébullition du liquide (sous la pression $11^m,25$, pour l'éther sulfurique, je pouvais donc, sans crainte, aller à 120 degrés; pour l'eau, à 180 degrés : *voyez* les Tables de M. Regnault); 2° de faire en sorte que le liquide fût parfaitement purgé de tout gaz, qui, pendant l'échauffement, eût pu se dégager et fausser les résultats en s'accumulant au haut de RR. J'indiquerai pour chaque liquide les précautions prises pour éviter cette source d'erreur.

Voyons maintenant comment, à l'aide de cet appareil, on arrivait à connaître exactement l'accroissement du volume $V_1 - V_0$ pour la variation $t_1 - t_0$. 1° Occupons-nous tout d'abord de la mesure des températures. J'ai dit que celles-ci étaient relevées à l'aide d'un thermomètre à mercure divisé en cinquièmes de degré, approximativement centigrades. Dans les limites (0 et 180 degrés) où j'ai opéré, les températures convenablement corrigées de cet instrument pouvaient donc être prises pour celles qu'eût données un thermomètre à air. Voici quelles sont les corrections auxquelles j'ai été conduit. Le point de glace fondante,

fréquemment vérifié pendant le cours du travail, était $0^o,51$; le point d'ébullition à la pression barométrique B était constaté au moins deux fois à chaque expérience. J'ai trouvé, par plusieurs comparaisons faites avec soin, que $100^{oc},031$ valaient 100 degrés de l'instrument. Quand tout l'instrument se trouvait à une même température t_0, la correction à faire était donc

$$(T - 0,51)\, 1,00031 = t_0.$$

Mais le thermomètre ne plongeait en $bbb'b'$ que jusqu'à 42 degrés. Soit τ la température moyenne de la partie libre (je la prenais à l'aide d'un second thermomètre suspendu à côté, et vers le milieu de la branche libre); soit β le coefficient apparent de dilatation du mercure dans le tube. Nous avons

$$t_0 = \left(42^c - 0,51 + (T - 42)\frac{1 + \beta t_0}{1 + \beta\tau}\right) 1,00031;$$

T était le degré apparent marqué par le thermomètre. J'ai trouvé $\beta = 0,00015518$ à l'aide d'expériences directes faites en plongeant alternativement tout l'instrument ou le réservoir seul dans la vapeur d'eau, et en prenant, dans ce dernier cas, la température de la partie externe à l'aide d'un second thermomètre.

J'ai dit que le thermomètre n'allait qu'à 102 degrés. Pour m'en servir au-dessus, je commençais par constater le point d'ébullition de l'eau à B, puis je faisais couler une certaine quantité de mercure dans la poche supérieure où l'adhésion la faisait rester, et je plongeais de nouveau dans la vapeur d'eau à B. Soit en T_0 et T_1 les points où s'arrêtait la colonne dans les deux cas, et t_2 la température répondant à B. On a $\left(\frac{T_0 - T_1}{1 + 0,00015518 t_2}\right) = \Delta$ pour la longueur de la colonne détachée et ramenée à 0 degré. Soit maintenant T la température apparente donnée par le thermomètre plongé

en $bbb'b'$, et supérieure à 42 degrés. On a

$$t = 1,00031\left[42 - 0,51 + \left(\frac{(T-42)}{1+0,00015518\tau} + \Delta\right)(1+0,00015518t)\right],$$

équation d'où l'on tire aisément la valeur suffisamment approximative de t. Je dis approximative, parce que cette équation suppose la dilatation commune du verre et du mercure uniforme entre 0 degré et t_1, ce qui n'est pas rigoureusement vrai.

2° Nous disons que l'appareil constitue dans son ensemble un grand thermomètre à déversement. En effet, dès que le liquide d'abord à t_0 contenu en RR commence à s'échauffer, il descend en partie en BB, et force le mercure de cette *cuvette* à s'écouler par g au haut de *mmmm*, qui en était déjà rempli préalablement. Plusieurs corrections des plus faciles deviennent ici nécessaires pour déterminer $(V_1 - V_0)$.

Soit, en effet, p le poids du mercure écoulé par le bec déverseur de t_0 à t_1, et soit τ la température de ce mercure en BB. Le volume de ce mercure est $\frac{p(1+0,00018018\tau)}{13,596}$; et c'est par conséquent aussi celui du liquide descendu de RR en BB par le tube $ttt't'$. Soit τ' la température de ce liquide en BB, et soit α son coefficient de dilatation entre 0 et τ'. Le volume du liquide ramené à zéro, est visiblement

$$v = v'\,\frac{1}{1+\alpha\tau'}.$$

Par suite du contact étendu de ce liquide avec le mercure, et du mouvement de l'axe de l'agitateur, les deux corps se mettaient à une même température en BB, et cette température $\tau' = \tau$ était donnée directement par un thermomètre appliqué dans la paroi de BB. J'ajoute que τ variait fort peu pendant le cours d'une même expérience,

et s'élevait rarement à 34 degrés; les changements de température de la colonne *mmmm* étaient si petits, qu'il n'y avait pas lieu de s'en occuper. La détermination de v se faisait donc aisément à l'aide des équations de MM. Pierre ou Kopp, qui sont de la forme

$$v = \alpha\,(t + \beta t^2 + \delta t^3).$$

3° J'ai dit que la capacité de RR est $7^{\text{lit}},9254$. A peine ai-je besoin d'ajouter que c'est à 0 degré et à la charge de mercure normale de $10^{\text{m}},5$ qu'elle correspond. Voici les éléments de cette détermination :

Hauteur corrigée du baromètre..................	$0^{\text{m}},7437$
Température de l'air dans l'appartement...........	$25^{\circ},6$
Poids du litre d'air déduit........................	$1^{\text{gr}},1569$
Poids de RR plein d'eau à 17 degrés..............	$15689^{\text{gr}},6$
Poids de RR plein d'air sec à $25^{\circ},6$...............	7796^{gr}
Poids de l'eau de RR $(15689,6 - 7796)(1 + 0,001569)$.	$7902^{\text{gr}},4$

En prenant 0,000051 pour coefficient de dilatation du cuivre, et partant de la table de Despretz pour les volumes de l'eau, on trouve que le poids $7902^{\text{gr}},4$ répond à $7^{\text{lit}},9054$ à 0 degré. Sous la charge de $10^{\text{m}},5$ il entre 20 grammes de plus dans le réservoir RR; d'où $7^{\text{lit}},9254$ pour le volume à 0 degré sous $10^{\text{m}},5$.

4° Une autre correction était indispensable : elle concerne la dilatation du réservoir RR par la chaleur. Je viens, pour une correction légère il est vrai, de prendre 0,000051 comme coefficient de dilatation. Je vais montrer qu'entre 0 degré et 100 degrés, ce nombre est en effet correct.

Le réservoir RR, rempli d'eau bien bouillie, a été porté de $22^{\circ},74$ à $101^{\circ},78$; la dilatation du liquide a fait déverser $3^{\text{kil}},9685$ de mercure à 28 degrés, et a par conséquent fait descendre en BB

$$v = 3,9685\,\frac{1 + 0,00018018}{13,596 \cdot 1,0045045} = 0^{\text{lit}},292346$$

d'eau ramenée à 0 degré; 1,0045045 étant, d'après Despretz, le volume de l'eau à 28 degrés. D'après la même table de ce physicien, on a 1,00238 pour le volume de l'eau à 22°,74, et, par un calcul d'interpolation, on trouve 1,044699 pour son volume à 101°,78. Le coefficient de dilatation cubique du réservoir RR sera donc donné par l'équation

$$0^{\text{lit}},292346 = 7,9254\left(1,044699 - 1,00238 - 1 + \frac{1 + 101,78\alpha}{1 + 22°,74\alpha}\right).$$

On trouve ainsi $\alpha = 0,00005024$, nombre presque identique à celui qui est admis généralement pour le cuivre.

Telles sont, en somme, les corrections que comportait notre appareil à déversement. Avant de passer à l'examen des divers liquides, je fais encore une réflexion générale que j'aurai occasion de développer au paragraphe suivant.

On voit que l'appareil répond bien au principe d'expérimentation en grand que j'ai caractérisé plus haut. L'avantage considérable qu'il présente au point de vue seul de l'étude de la dilatation des liquides, c'est qu'il rend superflue la répétition des expériences identiques, répétition qui est la condition *sine qua non* d'exactitude de la méthode opposée. La plupart des expériences sur ces mêmes liquides ont été répétées quatre ou cinq fois; mais leur concordance est telle, qu'une seule eût suffi, et que je n'aurai à chaque fois à en citer qu'une pour arriver au résultat final cherché.

Dilatation de l'eau.

Dans mon *Exposition de la thermodynamique*, j'ai donné une formule à l'aide de laquelle on pouvait déterminer assez approximativement déjà les variations en fonction de la température subies par le volume de l'eau entre 100 et 200 degrés : cette formule empirique reposait sur des expériences passablement exactes. Ayant à ma disposition un appareil beaucoup plus précis que celui dont je

m'étais servi, je repris ces recherches avec tous les soins nécessaires.

L'eau sur laquelle j'opérais était tirée d'une fontaine de la localité; chaque portion était soumise à une forte ébullition, pour expulser l'air, puis elle était filtrée et refroidie en vase clos. L'eau de notre bassin du Logelbach, amenée à travers un terrain argileux et siliceux, est d'une pureté telle, que la distillation était superflue : pour le faire admettre, il me suffira de dire qu'il est inutile de nettoyer plus que de trois en trois mois les générateurs à vapeur qu'elle alimente et dont quelques-uns évaporent jusqu'à 15000 kilogrammes par jour, et encore est-il bon d'ajouter que les crasses durcies qui s'attachent aux parois de ces chaudières sont formées en grande partie des graisses brûlées de la machine à vapeur et du limon ou du sable *en suspension* dans l'eau alimentaire.

La dilatation de l'eau de — 10 à + 100 degrés ayant été étudiée avec une exactitude très-grande par Despretz, je me suis servi des données de cet habile physicien pour trouver le coefficient de dilatation du réservoir RR, et je n'ai continué l'étude qu'au-dessus de 100 degrés. Voici les résultats de l'une de mes expériences :

De	à		l'appareil déverse	de mercure à	soit, eau à zéro.	
°	°		kil	°	kil	
101,7	119,7		1,3942	28	0,102678	
119,7	140,17	$= t$	1,7921	28	0,131982	$= p$
140,17	160,68		1,9597	28	0,144325	
160,68	181,95		2,2686	28	0,167075	
181,95					0,546060	

Nous allons voir tout de suite que, dans ces limites de température, la dilatation de l'eau est plus facile à traduire par une formule d'interpolation qu'entre zéro et 100 degrés. En posant

$$p = (t - 100)a + (t - 100)^2 b + (t - 100)^3 c + (t - 100)^4 d$$

et en déterminant les quatre coefficients constants à l'aide des valeurs précédentes de p et de t qui se correspondent, on trouve

$$a = 0,005100231 7,$$
$$b = 0,0000341330 7,$$
$$c = -0,0000003387103,$$
$$d = +0,0000000020855475,$$

et la formule d'interpolation ainsi obtenue traduit les faits avec toute l'approximation désirable. Dans une expérience distincte de la précédente, où la température initiale était de 100 degrés et où l'appareil a été porté sans interruption à 165°,76, la quantité de mercure déversée a été de 5781gr,8.

Notre équation, en y posant

$$(t - 100) = (165,76 - 100) = 65°,76,$$

donne

$$p = 0^{\text{kil}},425679.$$

En multipliant ce poids d'eau à zéro par 1,00433, qui est le volume du liquide à 30 degrés, et divisant par 1,0054054, qui est le volume du mercure à 30 degrés, on trouve que la quantité de mercure déversée eût dû être 5781gr,34 au lieu de 5781gr,8.

Dans l'expérience d'où j'ai tiré les valeurs de a, b, c et d, j'ai pesé le mercure déversé pour huit intervalles de températures : quatre étaient, comme on a vu,

(119°,7 — 101°,7), (140°,17 — 119°,7),
(160°,68 — 140°,17), (181°,95 — 160°,68);

les quatre autres étaient

(109°,54 — 101°,7), (129°,47 — 109°,77),
(151° — 129°,47), (171°,6 — 151°).

Le poids total de mercure déversé à partir de 101°,7 et répondant à ces accroissements a été

574,6	pour	109°,54	soit,	en eau	à zéro	0kil,04221723
2225,8	»	129,47	»	»	»	0,16353481
4193,4	»	151	»	»	»	0,30809906
6279,5	»	171,6	»	»	»	0,46138977

En déterminant d'abord la valeur de p pour $(101,7-100)$, on a

$$p = 0^{kil},00876739;$$

ajoutant cette quantité aux poids d'eau qui précèdent, il vient :

$$\begin{array}{ll} \text{Pour } 109,54-100 \\ \quad » \quad 129,47-100 \\ \quad » \quad 151 \quad -100 \\ \quad » \quad 171,6-100 \end{array}\Bigg\} p = \Bigg\{ \begin{array}{ll} 0,05091483 & t_0 = 109{,}54^{\circ} \\ 0,17223241 & t_1 = 129,37 \\ 0,31679666 & t_2 = 150,82 \\ 0,47008737 & t_3 = 171,53 \end{array}$$

En posant $T = 72$ et $T = 71$, on trouve

$$p = 0,47378628, \quad p = 0,46595037;$$

la quantité d'eau à zéro déversée était 0,47008737. Posant la proportion

$$(0,47378628 - 0,46595037):(0,47008737 - 0,46595037)$$
$$:: 1^{\circ} : 0,00783591 : 0,00413700 :: 1 : x,$$
$$x = 0,53,$$

d'où

$$T = 71,53 \quad \text{et} \quad t = 171,53.$$

C'est par ce procédé d'approximation qu'ont été calculés les autres nombres exprimant t.

Je donne à dessein ici cet exemple de résolution de l'équation $p = at + bt^2 + ct^3 + dt^4$ par rapport à t, parce que nous aurons à en faire fréquemment usage plus loin, et pour montrer combien elle est facile. On voit que les températures calculées d'après les poids expérimentaux de p diffèrent extrêmement peu des températures observées. D'où je conclus : 1° que les expériences faites avec l'appareil précédemment décrit sont très-correctes; 2° que la dilatation de l'eau au-dessus de 100 degrés s'exprime très-exactement par une équation du quatrième degré à quatre constantes expérimentales.

Il nous est facile, à l'aide des données précédentes, de

déterminer le volume de l'eau à une température quelconque.

D'après Despretz, le volume de l'eau à 4 degrés étant 1, celui du liquide à 100 degrés est 1,04315. A zéro, la capacité de RR est $7^{\text{lit}},9254$; à 100 degrés, elle est, d'après ce que nous avons vu,

$$V = 7,9254(1+0,00005024.100) = 7^{\text{lit}},96522;$$

la quantité d'eau expulsée du réservoir est donc, à 100 degrés,

$$7,9254.1,04315 - 7,96522 = 0^{\text{kil}},2973265;$$

de 100 à 200 degrés (par exemple), la quantité expulsée serait, d'après notre formule,

$$p = 0^{\text{kil}},72119832;$$

de 4 à 200 degrés, la quantité totale serait

$$0,72119872 + 0,2973265 = 1^{\text{kil}},01852482,$$

et il resterait dans le réservoir

$$7,9254 - 1,01852482 = 6,9068752;$$

mais, à 200 degrés, le volume de RR est

$$7,9254(1 + 0,00005024.200) = 8,00504234;$$

à 200 degrés le volume spécifique de l'eau est donc

$$\frac{8,0054234}{6,9068752} = 1,158996.$$

C'est ainsi que j'ai calculé les valeurs qu'indique le tableau suivant :

200	degrés	1,158996
180	»	1,12678
160	»	1,10149
140	»	1,07949
120	»	1,05992
100	»	1,04315

Bien que l'élasticité propre au liquide ne puisse inter-

venir que pour très-peu de chose ici, il est bon cependant de se rappeler que tous ces volumes répondent à une pression de $11^{m},5$ de mercure, soit $13,596.11,5 = 156^{m},354$ d'eau à zéro.

L'équation suivante traduit très-bien aussi les variations de température et de volume de l'eau entre 100 et 200 degrés :

$$v = 1 + 0,0001086 7875\,t + 0,0000030073653\,t^2 + 0,000000002873 0422\,t^3 - 0,00000000000664 57031\,t^4.$$

Pour les personnes qui se servent de l'arithmomètre de M. Thomas, la résolution de ces deux équations du quatrième degré en t ne présente aucune difficulté, ou, pour mieux dire, ne coûte que peu de temps. En les écrivant sous la forme

$$p = t\{a + t[b + t(c + dt)]\}, \quad (v - 1) = t\{A + t[B + t(C + Dt)]\},$$

et par conséquent, pour p, par exemple :

$$p = \overset{8}{t}\{0,005\overset{7}{1}002317 + \overset{6}{t}[0,0000\overset{4}{3}413307 - \overset{5}{t}(0,00000\overset{1}{0}3387103 - 0,0000000\overset{2}{0}20855475\,t)]\};$$

l'opération, conduite dans l'ordre indiqué par les chiffres 1, 2, 3,..., s'exécute en deux minutes, alors même que t renferme cinq chiffres ($181^{\circ},64$ par exemple).

Dilatation de l'alcool anhydre.

L'alcool de M. Menier, déshydraté presque complétement déjà, a été redistillé sur de la chaux vive et puis distillé une dernière fois sans addition de chaux, afin d'enlever les parties calcaires qu'aurait pu avoir entrainées la première distillation.

Voici les résultats d'une première expérience :

De	à		il se déverse	de mercure à	soit, alcool à zéro.	
°	°		gr	°	kil	
19,09	59,02	$= t$	$4602,2 = P_0$	27	0,29821478	$= p$
59,02	100,36		$5529,2 = P_1$	30,5	0,22503784	
100,36	124,81		$3890,2 = P_2$	31,5	0,32044080	
124,81	151,3		$5155,2 = P_3$	32,5	0,26757566	

J'ai admis, pour cet alcool, la densité tabulaire 0,8095, et, pour calculer le volume de l'alcool à la température qu'il avait, ainsi que le mercure en BB, j'ai pris la formule de M. Kopp. On a ainsi, pour le poids de l'alcool à zéro descendu,

$$p = \frac{0,8095}{13,596} \cdot \frac{(1 + 0,00018018t)\,P}{(1 + 0,00104139t + 0,0000007836t^2 + 0,00000001761 8t^3)}$$
$$= \rho P.$$

Il est bon de dire ici que ce n'est point à chaque portion isolée P_0, P_1,... que devait s'appliquer la formule précédente, mais aux sommes successives $(P_0 + P_1)$, $(P_0 + P_1 + P_2)$,.... En effet, c'était *tout* l'alcool descendu en BB qui se trouvait à la température variable 27 degrés, 30°,5,..., et non chaque partie descendue. On a, en un mot,

$$p_0 = \rho_0 P_0, \quad p_1 = \rho_1(P_0 + P_1) - \rho_0 P_0,$$
$$p_2 = \rho_2(P_0 + P_1 + P_2) - p_0 - p_1.$$

Pour des liquides aussi dilatables que ceux dont il s'agit dans ce Mémoire, il était nécessaire d'avoir égard, comme il précède, aux changements qui pouvaient survenir dans la température du liquide descendu en BB.

En posant, comme pour l'eau,

$$p = at + bt^2 + ct^3 + dt^4,$$

et déterminant les coefficients à l'aide des quatre paires de valeurs expérimentales de ce tableau, on trouve

$$a = 0,0054318742,$$
$$b = 0,000023740396,$$
$$c = -0,00000016841703,$$
$$d = +0,00000000084068686.$$

On va voir que cette équation du quatrième degré en t traduit très-bien les faits sur toute l'étendue de l'échelle où j'ai opéré. Dans l'expérience qui vient de nous servir à

déterminer a, b, c et d, je n'ai fait que les quatre pesées de mercure indiquées; dans la suivante, la température a été portée de 63°,6 à 150°,4 en neuf intervalles, et, par suite, en neuf pesées de mercure :

Température t	Poids d'alcool à zéro descendu en BB p	
	réel.	calculé.
63°,6	0^{kil},	0^{kil},
71,91	0,0617	0,0612
83,39	0,0879	0,0878
93,33	0,0797	0,0796
103,36	0,0843	0,0844
112,38	0,0823	0,0803
123,50	0,1061	0,1059
129,28	0,0583	0,0587
140,66	0,1243	0,1242
150,40	0,1136	0,1161

Les différences, très-petites d'ailleurs, qui existent entre les poids calculés et les poids déduits des pesées directes du mercure, relèvent plutôt des fautes expérimentales que de l'insuffisance de la formule. Si nous partons de la totalité du mercure déversé entre 63°,6 et 150°,4, nous arrivons encore à une confirmation simultanée de l'exactitude des expériences et de la formule. Le poids total du mercure était $13^{kil},6932$, sa température 25 degrés; ce qui donne

$$p = \frac{0,8095}{13,596} \cdot \frac{1,0045045}{1,0261113} \cdot 13,6932 = 0^{kil},79811977$$

en alcool à zéro. D'après la formule, ce poids eût dû être (1,2111542 — 0,4119243), soit 0,7992299, c'est-à-dire $0^{kil},00111$ de plus.

Il nous est facile, maintenant, de déterminer le volume de l'alcool à une température t, celui de l'alcool à zéro étant pris pour unité.

Soit p le poids d'alcool à zéro expulsé du réservoir de zéro à t; celui de l'alcool restant dans le réservoir est $(7,9254.0,8095 - p)$. A t, le volume du réservoir est $7,9254(1 + 0,00005024t)$, et représente par conséquent un poids, $7,9254.0,8095.(1 + 0,00005024t)$ d'alcool à zéro. Le volume du liquide à t est donc

$$v = \frac{7,9254.0,8095(1 + 0,00005024t)}{7,9254.0,8095 - p}$$
$$= \frac{6,4166113(1 + 0,00005024t)}{6,4166113 - p}.$$

Cette équation nous donne, à l'aide de $(p = \varphi t)$,

$v = 1$	à	0 degré
$v = 1,05429275$	à	50 degrés
$v = 1,12734849$	à	100 »
$v = 1,24073712$	à	150 »
$v = 1,47664887$	à	200 »

Posant $v = At + Bt^2 + Ct^3 + Dt^4$ et déterminant A, B, C et D à l'aide des quatre paires de valeurs précédentes de v et de t, on trouve

$$v = 1 + 0,00073892265t + 0,000010055235t^2$$
$$- 0,0000000924808 42t^3 + 0,00000000040413567t^4,$$

équation qui nous fait connaître v avec la même approximation que $p = \varphi t$ nous donne p.

Dilatation de l'éther sulfurique.

L'éther sulfurique est, comme l'a très-bien fait remarquer M. Regnault, un des corps les plus difficiles à obtenir purs. Il me semble qu'il n'est guère possible de l'obtenir sans aucun mélange d'alcool. Mais il est un autre genre d'impureté qui, je crois, n'a pas été étudiée jusqu'ici. Elle

est due à la présence, soit d'un gaz dissous dans le liquide, soit d'un liquide extrêmement volatil, qui fait que fort souvent l'éther mousse comme du champagne. Je me suis servi d'éther de différentes provenances, et la plupart avaient ce caractère.

Pour les recherches dont je parle, une pureté absolue n'était pas indispensable; quelques dix-millièmes d'alcool ou d'eau n'eussent point modifié les résultats d'une manière appréciable. Le principe volatil dont il est question ici pouvait, au contraire, fausser complétement les résultats obtenus. En effet, par la disposition de mon appareil, un gaz qui se serait dégagé du liquide pendant l'échauffement se serait accumulé au haut de RR et aurait faussé toute l'expérience sur la dilatation du liquide. J'ai donc dû porter toute mon attention sur ce point délicat. Avant d'introduire l'éther dans le réservoir RR, j'avais soin de raréfier, à l'aide d'une pompe, l'air restant dans les flacons pleins d'éther, et de provoquer ainsi une forte ébullition du liquide; et puis, après avoir disposé l'appareil comme pour une expérience, je chauffais fortement RR, je laissais refroidir lentement, je rouvrais le bouchon $bbb'b'$ pour remplir de nouveau dans le cas où il se serait formé un sac de gaz au haut du réservoir, et ce n'est qu'après cette opération que l'expérience commençait. J'ajoute maintenant que, par la manière même dont marchait l'expérience, je savais à coup sûr quand il s'était dégagé un gaz de mes liquides; l'écoulement du mercure alors, au lieu de commencer et de cesser d'une manière nette quand on chauffait ou qu'on cessaït de chauffer RR, marchait par saccades, et le mercure se balançait dans la branche horizontale du tube de déversement.

L'éther dont je me suis servi avait à fort peu près la densité 0,73658 indiquée par les tables. Entre 27 et 32 degrés, le coefficient de dilatation est 0,00161, d'après l'équation donnée par M. Kopp. On a donc pour le poids p

d'éther descendu en BB et supposé à zéro

$$\frac{7,9254\,(1+0,00005024\,t)}{(1+0,00161\,t)\,13,596}\,P = p$$

$$= P\,\frac{0,73658}{13,596}\cdot\left(\frac{1+0,00018018\,t}{1+0,00161\,t}\right),$$

P étant le poids de mercure à t déversé.

Voici les résultats de deux expériences très-bien conduites :

De	à	il s'est déversé	de mercure à	soit, éther à zéro.
°	°	k	°	kil
19,66	50,3	5,1938	27	0,2712387
50,30	80,29	5,7547	31	0,29702344
80,29	109,67	6,6088	33	0,33868384
47,67	120,07	15,3642	32	0,79696978

Ces quatre paires de valeurs de p et t nous donnent pour les quatre coefficients de l'équation

$$p = at + bt^2 + ct^3 + dt^4 = \varphi(t):$$

$$a = 0,007697439,$$
$$b = 0,000020049353,$$
$$c = -0,0000001073201,$$
$$d = +0,00000000084040042338.$$

Nous avons ensuite, pour le volume à t :

$$v = \frac{0,73658\,.\,7,9254\,(1+0,00005024\,t)}{0,73658\,.\,7,9254 - p}$$
$$= \frac{5,8376911\,(1+0,00005024\,t)}{5,8376911 - p}.$$

En déterminant ainsi v pour 30, 60, 90 et 120 degrés, et introduisant les quatre valeurs dans l'équation

$$v = At + Bt^2 + Ct^3 + Dt^4,$$

on trouve

$$A = 0,0013489059,$$
$$B = 0,0000065537,$$
$$C = -0,0000000344490756,$$
$$D = +0,000000000033772062.$$

Je vais montrer que l'équation ci-dessus $p = \varphi(t)$ donne p avec une très-grande approximation, et qu'il en est, par suite, de même de l'équation déduite $v = \varphi(t)$.

Dans l'expérience précitée, où j'ai porté la température de 47°,66 à 120°,07, j'ai fait trois pesées de mercure :

De	à	Pois de mercure déversé.
47°,66	98°,85	10kil,097 à 28°
98,85	109,51	2,5236 à 30,5
109,51	120,07	2,7436 à 30

Ces poids équivalent, en éther à zéro, à

$$\Sigma p = 0^{kil},53032477, \qquad \Delta p = 0^{kil},53032477,$$
$$\Sigma p = 0,65168091, \qquad \Delta p = 0,12135614,$$
$$\Sigma p = 0,79696978, \qquad \Delta p = 0,14529887.$$

De zéro à 120°,07, le poids d'éther déversé est, d'après notre formule,

$$p = 1^{kil},20218238 4.$$

En retranchant de ce poids

$$(0,12135614 + 0,14528887) = 0,26664501,$$

le reste, $0^{kil},93553737$, est ce que l'appareil a dû expulser d'éther à zéro, depuis zéro à 98°,85. Calculant p à l'aide de la formule pour 98°,85, il vient

$$p = 0,93338314.$$

La différence $2^{gr},154$ constitue une erreur de 0,00029, soit trois dix-millièmes seulement. Je ferai remarquer que cette grande approximation confirme à la fois l'exactitude de la formule empirique et celle de mes expériences, puisque a, b, c et d ont été calculés avec les données de deux essais distincts faits entre 19°,66, et 109°,67, et 47°,66 et 120°,07.

Dilatation de l'essence de térébenthine.

A zéro, la densité de cette essence était 0,854477. Entre 22 et 32 degrés, le coefficient de dilatation moyen, et sensiblement constant, est 0,00095. Il vient donc

$$p = \frac{0,854477(1+0,00018018t)}{13,596(1+0,00095t)}\mathrm{P}$$
$$= 0,062847676\left(\frac{1+0,00018018t}{1+0,00095t}\right)\mathrm{P}$$

pour le poids p d'essence à zéro expulsé de notre réservoir entre zéro et t degrés, le poids du mercure déversé étant P.

De	à	l'appareil déverse	de mercure à	soit, essence à zéro.
o	o	kil	o	kil
17,99	60,30	4,1522	22	0,24623112
60,30	101,67	4,1242	24	0,26270927
101,67	139,63	4,0292	30	0.24613155
139,63	161,45	2,4256	32	0,14722188

On tire de là, pour l'équation

$$p = \varphi(t) = at + bt^2 + ct^3 + dt^4 :$$

$$a = 0,0043539831,$$
$$b = 0,000028736257,$$
$$c = -0,00000018331952,$$
$$d = +0,00000000045388193;$$

et, par suite,

$$p = t\{0,0043539831 + t[0,000028736257 - t(0,00000018331952 - 0,00000000045388193\,t)]\}.$$

Le volume de l'essence à t degrés est donc

$$v = \frac{0,854477 \cdot 7,9254(1+0,00005024t)}{0,854477 \cdot 7,9254 - p}$$
$$= \frac{6,77207202(1+0,00005024t)}{6,77207202 - p}.$$

Cette équation donne, à l'aide des valeurs trouvées d'abord pour p,

$v = 1$	à	0	degré.
$v = 1,03400788$	à	40	degrés.
$v = 1,07667013$	à	80	»
$v = 1,12452823$	à	120	»
$v = 1,17836433$	à	160	»

Ces volumes sont très-sensiblement les mêmes que ceux que donne l'équation tirée par Kopp de ses propres recherches. On a, en effet,

$$v = 1$$
$$v = 1,03886$$
$$v = 1,08226$$
$$v = 1,12848$$
$$v = 1,17578$$

en résolvant l'équation de Kopp, ou

$$v = 1 + 0,0009003\,t + 0,000019595\,t^2 - 0,0000000045\,t^3.$$

Les faibles différences qui existent entre mes nombres et ceux de Kopp peuvent dériver de la nature des essences essayées, de la pression énorme sous laquelle ont été faites mes expériences, et enfin de ce que ma formule à quatre termes traduit mieux les faits que celle à trois termes de Kopp.

En se servant des quatre volumes ci-dessus pour déterminer les constantes de l'équation

$$v = 1 + At + Bt^2 + Ct^3 + Dt^4,$$

on trouve

$$A = 0,0006866I346,$$
$$B = 0,0000050019897,$$
$$C = -0,00000002558631 6,$$
$$D = +0,0000000000690 55495.$$

Dilatation du sulfure de carbone.

Afin d'enlever à ce corps les traces de soufre qu'il pouvait tenir en dissolution, je l'ai battu avec une forte lessive de soude, puis distillé au bain-marie sur un grand excès de tournure de cuivre.

La densité du sulfure est, comme on sait, 1,29312. Le volume de ce liquide est, d'après M. Pierre,

$$v = 1 + 0{,}0011398t + 0{,}0000013707t^2 + 0{,}0000000019123t^3,$$

A 30 degrés, on a $v = 1{,}035943951$. Posant

$$(1{,}035943951 - 1) : 30 = 0{,}00119813 = \alpha \text{ (const.)},$$

il vient

$$p = \frac{1{,}29312}{13{,}596} \cdot \left(\frac{1 + 0{,}00018018t}{1 + 0{,}00119813t}\right) P$$
$$= 0{,}095110326\, P \left(\frac{1 + 0{,}00018018t}{1 + 0{,}00119813t}\right)$$

pour la relation qui, à t degrés, existe entre le poids P de mercure déversé et le sulfure (ramené à zéro) qui descend de RR en BB.

De	à	il s'est déversé	de mercure à	soit, sulfure à zéro.
°	°	kil	°	kil
22,39	54,66	4,0720	24	0,37821881
54,66	85,49	4,1022	31	0,37826211
85,49	113,95	4,0790	32	0,37572649
113,95	145,66	5,0500	33	0,46466922

On tire de ces données, pour l'équation

$$p = at + bt^2 + ct^3 + dt^4 :$$

$$a = 0{,}0115251904,$$
$$b = -0{,}000004771350 1,$$
$$c = +0{,}00000004206454 9,$$
$$d = 0{,}000000000125637 39;$$

et, par suite,

$$p = t\{0{,}0115251904 - t[0{,}00000477135 01 - t(0{,}0000000420645 49 + 0{,}00000000012563739 t)]\};$$

Le volume du sulfure est donc

$$v = \frac{1{,}29312 \cdot 7{,}9254\,(1 + 0{,}00005024\,t)}{1{,}29312 \cdot 7{,}9254 - p}\,\mathrm{P}$$
$$= \mathrm{P}\,\frac{10{,}24849325\,(1 + 0{,}00005024\,t)}{10{,}24849325 - p}.$$

En déterminant p pour 40, 80, 120 et 160 degrés, on trouve ensuite

$$v = 1,$$
$$v = 1{,}04946468,$$
$$v = 1{,}10607886,$$
$$v = 1{,}17514788,$$
$$v = 1{,}26572164,$$

ce qui donne, pour nos coefficients de l'équation

$$v = 1 + \mathrm{A}t + \mathrm{B}t^2 + \mathrm{C}t^3 + \mathrm{D}t^4:$$

$$\mathrm{A} = 0{,}0011680559,$$
$$\mathrm{B} = 0{,}0000016489598,$$
$$\mathrm{C} = -\,0{,}000000000811 19062,$$
$$\mathrm{D} = +\,0{,}0000000000060946589.$$

Il me reste à montrer dans quelles limites nos deux lois empiriques

$$p = at + bt^2 + ct^3 + dt^4 \quad \text{et} \quad v = 1 + \mathrm{A}t + \mathrm{B}t^2 + \mathrm{C}t^3 + \mathrm{D}t^4$$

traduisent les résultats de l'observation. Je prends au hasard, parmi les diverses expériences que j'ai faites sur le sulfure, et au lieu de partir de la température pour comparer le poids de sulfure déversé réellement avec le poids calculé, je calcule, au contraire, la température en partant du poids réellement déversé.

La température initiale étant 48°,24, j'ai chauffé de ma-

nière à faire déverser successivement :

4202,8 gr	de mercure à	25° ;	soit sulfure à zéro, en tout		0,38985288 kil
3121,1	»	26 ;	»		0,67869932
2057,2	»	27 ;	»		0,86848507
3925,8	»	28 ;	»		1,23072098

La température finale a été 141°, 65. Si à l'aide de notre équation nous calculons le poids de sulfure déversé entre zéro et 141°, 65, nous trouvons 1^kil,793 10486. En retranchant de ce nombre successivement

$$1^{kil},23072098, (1,23072098 - 0,38985288),$$
$$(1,23072098 - 0,68869932), \text{ etc.},$$

il vient

0,56238388 kil	de zéro à	t_0,
0,95223578	»	t_1,
1,24108320	»	t_2,
1,43086895	»	t_3.

En calculant les valeurs de t_0, t_1, t_2, t_3, à l'aide de la formule et par la méthode d'approximation que j'ai indiquée, on trouve :

48°,42	au lieu de	48°,24	donnés par le thermomètre.
80,53	»	80,38	»
102,92	»	102,8	»
116,87	»	116,88	»

Ces nombres coïncident autant qu'on peut le désirer, et cette coïncidence est des plus significatives. Remarquons, en effet, que nos coefficients *a*, *b*, *c*, *d* ont été déterminés avec des températures partant de 22 degrés et s'élevant jusqu'à 146 degrés ; les intervalles étaient

$$22°,39 \equiv 54°,66 \equiv 85°,49 \equiv 113°,95 \equiv 145°,66.$$

L'application que nous venons de faire porte sur des nombres notablement différents :

$$48°,42 \equiv 80°,53 \equiv 102°,92 \equiv 116°,87 \equiv 141°,65 ;$$

la formule empirique est donc correcte pour des points très-éloignés de ceux qui ont servi à l'établir.

Il suit de là que l'équation dérivée,

$$v = 1 + At + Bt^2 + Ct^3 + Dt^4,$$

répond elle-même aux faits avec une grande approximation.

Dilatation du bichlorure de carbone.

Ce liquide, ainsi d'ailleurs que tous ceux que j'ai étudiés, provenait de la manufacture de notre consciencieux et habile fabricant de produits chimiques, M. Menier. Sa densité était à fort peu près celle que donnent les tables usuelles, ou 1,62983.

Dans les expériences où la température était poussée très-haut, le chlorure corrodait légèrement la surface de l'agitateur que j'avais eu le tort de faire en tôle de fer. Le liquide prenait alors une odeur plus pénétrante, et un peu chlorée. J'ajoute en passant que les propriétés anesthésiques, déjà si puissantes, du bichlorure se trouvaient encore accrues par là. En transvasant simplement le liquide après l'expérience, le peu de vapeur que j'en ai respiré a suffi pour me faire perdre presque complétement connaissance, en moins de deux minutes; et il en est arrivé de même à un jeune homme qui m'aidait; il nous en est resté une fatigue et un tremblement général des muscles, pendant cinq à six heures.

Je ne pense pas cependant que la décomposition dont je parle ici ait pu fausser sensiblement le résultat des expériences. Elle ne portait en effet que sur de très-faibles quantités du liquide; il suffisait de le battre avec un peu de lessive de soude pour lui rendre toute sa pureté et tout son arome agréable. Après chaque expérience je soumettais le chlorure à cette épuration et à une distillation au bain-marie.

Comme d'après M. Pierre le coefficient de dilatation du chlorure à 0 et à 100 degrés ne s'élève que de 0,001184 à

0,001336, et que le liquide descendu en BB ne dépassait jamais 30 degrés, j'ai admis la formule

$$p = \frac{1,62983}{13,596} \cdot \frac{1 + 0,00018018t}{1 + 0,0012t} \cdot P,$$

pour déduire du poids P de mercure déversé le poids p du chlorure à 0 degré expulsé de RR. Voici les données d'après lesquelles j'ai déterminé les coefficients de l'équation

$$p = at + bt^2 + ct^3 + dt^4.$$

De	à	il s'est déversé	de mercure à	soit chlorure à zéro.
°	°	kil	°	kil
31,29	76,46	5,8448	26	0,67971082
76,46	99,79	3,1955	28	0,37057347
99,79	114,05	2,0235	29	0,23534354
114,05	140,67	4,0255	30	0,46611704

On tire de ces valeurs :

$$a = 0,013220786,$$
$$b = 0,00002671 3684,$$
$$c = -0,0000001687386,$$
$$d = +0,00000000068541627,$$

d'où

$$p = t\{0,013220786 + t[0,0000267 13684 - t(0,0000001687386 - 0,00000000068541627t)]\}.$$

Cette équation empirique traduit parfaitement les phénomènes, ainsi qu'on va voir. Je cite pour cela les autres pesées faites dans la même expérience, en exprimant de suite en chlorure le mercure déversé :

De	à	Bichlorure de carbone à zéro observé.	Bichlorure de carbone à zéro calculé.
°	°	kil	kil
18,88	44,36	0,3713	0,368884
44,36	60,93	0,2493	0,249028
60,93	91,14	0,4700	0,470394
91,14	127,02	0,5976	0,596532

Dans une autre expérience que je citerai ailleurs plus en détail, la température a été portée de 50 degrés à 89°,06, puis à 141°,05. La formule donne

$$(1^{kil},31336465 - 0^{kil},71101505) = 0^{kil},60234960$$

et

$$(2^{kil},19407904 - 1^{kil},31336465) = 0^{kil},88071439,$$

pour les poids du chlorure à 0 degré expulsés : en réalité ces poids étaient $0^{kil},6037$ et $0^{kil},8827$. Les faibles différences trouvées ainsi entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales de p peuvent tout aussi bien dériver d'erreurs d'observation que de l'inexactitude de la formule.

Avec les données précédentes, il nous est facile de déterminer le volume du bichlorure de carbone à une température t, le volume à 0 degré étant 1.

A 0 degré, le poids de chlorure contenu en RR est

$$7^{kil},9254 . 1,62983 = 12^{kil},91705 = P_0.$$

A t_1, il est

$$(12^{kil},91705 - p_1) = P_1.$$

Mais à t, la capacité de RR est

$$V = 7,9254\,(1 + 0,00005024\,t).$$

A cette température, le réservoir contiendrait ($V . 1^{kil},62983$) de chlorure à 0 degré. Le volume du bichlorure à t est donc

$$v = \frac{7,9254(1 + 0,00005024\,t)\,1,62983}{12,91705 - p} = \frac{12,91705(1 + 0,00005024\,t)}{12,91705 - p}.$$

Si nous déterminons p à l'aide de l'équation ci-dessus, pour 30, 70, 110 et 150 degrés, et si nous calculons ensuite v à l'aide des valeurs ainsi trouvées et introduites

dans l'équation précédente, il vient :

$$
\begin{array}{ll}
0^\circ & v = 1, \\
30^\circ & v = 1,03488964, \\
70^\circ & v = 1,08908998, \\
110^\circ & v = 1,15310293, \\
150^\circ & v = 1,23296357.
\end{array}
$$

Ces valeurs, introduites dans l'équation générale

$$v = 1 + At + Bt^2 + Ct^3 + Dt^4,$$

conduisent à

$$
\begin{aligned}
A &= 0,0010671883, \\
B &= 0,0000035651378, \\
C &= -\ 0,000000014949281, \\
D &= +\ 0,0000000000851823\,18.
\end{aligned}
$$

CAPACITÉ CALORIFIQUE DES LIQUIDES.

J'ai dit que le même appareil m'a servi à étudier simultanément la dilatation et la capacité calorifique vulgaire des liquides. Il suit de là que c'est à la méthode du refroidissement spontané que j'ai eu recours pour ce second genre d'étude.

Cette méthode, telle qu'elle était appliquée par les physiciens, a été soumise par M. Regnault à une critique sévère et d'ailleurs tout à fait fondée. Le corps à étudier était renfermé dans un vase métallique à parois polies, suspendu dans une enceinte vide d'air, tenue à 0 degré : un thermomètre placé au centre indiquait la chute de température en fonction du temps. Il est clair, d'une part, que le thermomètre ne pouvait indiquer la température réelle de toute la masse, et d'autre part que la marche du refroidissement dépendait de la conductibilité du corps essayé. Bien que j'aie opéré, non dans le vide, et dans une enceinte tenue à température constante, mais dans l'air même; bien que j'aie ajouté ainsi en apparence une cause d'incertitude de plus

à l'expérience, on va voir que ma méthode est entièrement à l'abri de la critique si juste de M. Regnault.

1° J'ai dit comment j'ai déterminé l'augmentation de volume du liquide contenu en RR par suite de l'élévation de température.

Supposons qu'on ait recueilli successivement les poids p_0, p_1, p_2, p_m, p_n, de mercure déversé répondant aux températures t_0, t_1, t_2,..., t_n. Il est évident que si pendant le refroidissement spontané du réservoir, on réintroduit successivement par *mmmm* les portions de mercure déversé, on sera parfaitement sûr que la masse totale du liquide possède successivement aussi les températures t_n, t_m, après la rentrée de p_n, p_m.

De plus, si pour fractionner les températures nous subdivisons chaque partie de mercure en 2, 3, 4 portions égales, l'équation $(at + bt^2 + \ldots)$ nous permettra de calculer d'une manière très-approximative la température qui répond à la rentrée de chacun de ces $\left(\frac{p}{2, 3, 4}\right)$ poids de mercure.

En un mot, l'appareil se sert ainsi à lui-même de thermomètre pendant le refroidissement.

2° Pendant l'échauffement, l'agitateur mêlait continuellement toutes les parties du liquide, et l'on était sûr que la température t, marquée par le thermomètre plongé en $bbb'b'$, était bien celle de toute la masse du liquide. Mais l'agitateur marchait aussi pendant toute la durée du refroidissement; on était donc certain que les températures successives t_n,..., t_3, t_2, t_1, t_0 répondaient bien aux poids p_n,..., p_3, p_2, p_1, p_0, déversés d'abord, et de plus on était certain aussi que la conductibilité spécifique de chaque liquide n'entrait plus dans la question. Les défectuosités de la méthode disparaissent ainsi complétement.

Cela posé, voici comment toute l'opération était conduite.

1° Le réservoir RR étant porté à la température finale t_n

de l'expérience sur la dilatation, on maintenait cette température parfaitement stable pendant le temps nécessaire pour faire les opérations suivantes : on remplissait de mercure le tube en verre divisé qui terminait *mmmm*; on tournait la clef du robinet de manière à mettre le tube de verre en communication avec le réservoir RR; on plongeait dans ce tube une pointe de fer qu'à l'aide d'un pas de vis on amenait en contact avec la nappe de mercure.

La pointe d'une part, et le tube métallique *mmmm* d'autre part, étaient unis aux deux pôles d'une pile à courant constant; une sonnerie indiquait le moment où la pointe touchait le mercure : on était sûr ainsi à $0^m,0001$ près de la hauteur du mercure qui, dans le tube en verre, répondait à la température actuelle t_m du réservoir. La pointe restait réglée ainsi d'un bout à l'autre de l'expérience.

2° On poussait alors la température de RR de 5 ou 6 degrés au-dessus de t_n, afin d'avoir le temps de faire convenablement les opérations suivantes. On éteignait les becs; on enlevait rapidement les deux caisses concentriques; on posait au-dessus des becs et, à $0^m,05$ du plateau TT, un second plateau formé de deux planchettes en sapin qui se juxtaposaient et laissaient passer à leur centre le tube $ttt't'$: ce plateau était peint en blanc. On essuyait soigneusement le réservoir RR avec une serviette sèche, de manière à remettre chaque fois les surfaces dans les mêmes conditions; je vais revenir à l'instant sur ce sujet. On remettait en $bbb'b'$ le thermomètre qu'avec une lampe à esprit-de-vin on avait maintenu à une température voisine de t_n.

3° Au moment où la sonnerie électrique s'arrêtait, et où, par suite, la température du liquide en RR était t_n, on faisait partir un compteur à secondes et à pointage (1), et l'on introduisait dans le tube supérieur la dernière portion

(1) Cet instrument, très-commode, avait été construit par l'habile horloger H. Robert, rue Chabannais, 2, Paris.

de mercure déversée, ou l'une de ses subdivisions pesées à l'avance. A chaque arrêt de la sonnerie, on marquait au pointeur. De plus, à l'aide de la lunette dirigée sur le thermomètre en $bbb'b'$, on observait la température *apparente*, et l'on marquait aussi au compteur la chute de cette température de cinq en cinq ou même de deux en deux minutes. A chaque pointage on notait: 1° la température de l'air ambiant, donnée par un thermomètre suspendu librement et tenu loin de RR; 2° la température du réservoir inférieur BB, et par conséquent celle du mercure et du liquide qui s'y trouvaient.

Telle est la marche générale des observations. Quelques autres indications sont indispensables.

J'ai dit qu'au début de l'expérience on essuyait le réservoir RR. Sa surface, couverte d'une couche de peinture au noir de fumée et au vernis de copal, était uniformément noire et lustrée; pendant l'échauffement à l'aide des becs à gaz, et quand la température était portée très-haut, elle se couvrait d'une couche de noir de fumée mate que la serviette enlevait parfaitement. Le pouvoir émissif de cette surface n'a point varié sensiblement pendant les trois mois qu'ont duré les expériences : c'est ce que je montrerai bientôt de la manière la plus convaincante.

J'ai dit que l'appareil était placé au milieu d'un grand atelier dans lequel personne ne circulait pendant l'expérience. Grâce à cette circonstance, la température de l'air y variait très-peu et très-lentement. Pendant les trois ou quatre heures que durait le refroidissement de l'appareil, et dans les conditions les plus défavorables, la température variait à peine de 1 degré en plus ou en moins. C'est ici encore le cas de faire ressortir l'avantage remarquable que présente l'expérimentation sur une aussi grande échelle. Une expérience répétée à deux mois d'intervalle sur un même liquide, sur l'eau par exemple, donnait à peine $\frac{1}{4}$ de minute de différence sur 250 minutes, pour la durée d'une

chute de température de 120 degrés. J'ai répété chaque essai au moins quatre ou cinq fois; mais, tout compte fait, et en comparant toutes les données numériques, lorsque les essais ont été terminés, j'ai reconnu avec satisfaction que la répétition eût été superflue. L'exactitude de la méthode ressortira du reste encore mieux par les données que je vais présenter dans la discussion suivante.

Occupons-nous de la manière de tirer parti des nombres fournis par l'observation directe et indiquant le temps que l'appareil mettait à se refroidir d'un nombre de degrés déterminé.

La loi de refroidissement d'un corps quelconque en plein air est, on le sait, fort compliquée, et, à dire vrai, n'a pas encore été exprimée d'une façon rationnelle. Celle de l'appareil qui vient d'être décrit doit nécessairement l'être bien plus encore, car ici, d'une part, le poids du corps qui se refroidit est une variable, puisque le réservoir RR contient moins de liquide au début qu'à la fin; et, d'autre part, l'abaissement de température de R est dû, non-seulement à l'émission du calorique par les parois, mais encore à l'arrivée continue du liquide froid qui remonte de BB en RR. Je craignais donc, avant de commencer la discussion des nombres, de me trouver dans l'impossibilité d'exprimer algébriquement un refroidissement aussi compliqué; et je songeais, en conséquence, à tracer simplement une courbe à l'aide de laquelle j'aurais pu trouver la durée d'une chute de température d'un degré sur tous les points de l'échelle thermométrique. Mais, en traçant quelques courbes, je m'aperçus promptement, d'après leur régularité, qu'il devait être possible d'arriver à une loi empirique donnant plus de décimales correctes que ne l'eût fait une mesure graphique; et je trouvai que l'équation

$$\theta = A\left\{\frac{[1 \pm \alpha(29 - i)](t_0 - t_1)}{(29 + t_0 - i)(29 + t_1 - i)} \mp \alpha \log.\text{nat.}\left(\frac{29 + t_0 - i}{29 + t_1 - i}\right)\right\},$$

dans laquelle θ désigne la durée du refroidissement de t_0 à t_1 pour une température externe i, et dans laquelle A et α sont deux nombres expérimentaux, l'un α, toujours très-petit; je trouvai, dis-je, que cette équation traduit parfaitement les résultats directs de l'observation. C'est ce dont le lecteur se convaincra bientôt. Voyons maintenant comment nous pourrons tirer parti de cette équation et de sa différentielle très-simple

$$\theta = A \frac{(1 \pm \alpha t)\, dt}{(29 + t - i)^2}.$$

C'est tout naturellement à l'eau à 0 degré que j'ai comparé les autres liquides. La capacité vulgaire de l'eau a été étudiée avec une admirable exactitude entre 0 et 230 degrés par M. Regnault; et, fort heureusement pour la physique expérimentale, cette capacité varie en définitive fort peu, relativement. C'est donc sur ce corps que j'ai commencé mes expériences, afin de déterminer convenablement la perte de calorique du réservoir RR dans l'unité de temps pour un excès de température $(t - i)$.

Expériences sur l'eau.

J'ai dit que la température du liquide pendant le refroidissement se déterminait d'après les poids de mercure expulsés de l'appareil pour des variations de température parfaitement observées, et puis réintroduits successivement dans l'ordre inverse. Mais j'ai ajouté qu'on observait en même temps, avec une lunette, la température indiquée par le thermomètre placé en $bbb'b'$. Ce dernier se trouvait, comme on comprend, toujours en retard, et il marquait trop; cet excès toutefois variait d'un liquide à l'autre, et cela dans des limites assez étendues, par cette raison très-claire qu'il dépendait de la rapidité même du refroidissement de tout l'appareil. C'est pour l'eau que la marche du refroidissement était la plus lente, et c'est par suite pour l'eau que cet excès était aussi le plus faible. Lorsque l'appa-

reil porté à 172 degrés, par exemple, s'était spontanément refroidi jusqu'à 167 degrés, le thermomètre marquait 167°,8, c'est-à-dire 0°,8 de trop; à 100 degrés, l'excès n'était plus que de 0°,2; à 50 degrés il était à peine de 0°,1. Les valeurs données par le thermomètre pouvaient donc être aisément corrigées et utilisées, comme nous verrons.

Parmi le grand nombre d'essais faits sur l'eau, j'en citerai trois, exécutés dans les conditions les plus caractéristiques.

Première expérience. — L'appareil est porté à 165°,76 et abandonné à lui-même, comme il est dit page 65; la température de l'appartement est d'abord 20°,7 et s'élève lentement à 21°,15; il faut 100m,45 pour tomber de 165°,76 à 100 degrés.

Deuxième expérience. — L'appareil est porté à 166°,88; il emploie 366m,70 pour tomber à 40°,5, l'air ambiant étant à 13°,1 = 14°,95.

Troisième expérience. — L'appareil est porté à 101°,88; il met 332 minutes pour tomber à 40°,25; l'air ambiant est à 20°,15.

Si maintenant nous nous servons des expériences 1 et 2 pour déterminer les constantes de l'équation

$$\theta = A \left\{ \frac{[1 \pm \alpha(29 - i)](t_0 - t_1)}{(29 + t_0 - i)(29 + t_1 - i)} \mp \alpha \log \left(\frac{29 + t_0 - i}{29 + t_1 - i} \right) \right\},$$

on trouve

$$A = 30090, \quad \alpha = -0,00040527,$$

d'où

$$\theta = 30090 \left\{ \frac{[1 + \alpha(29 - i)](t_0 - t_1)}{(29 + t_0 - i_0)(29 - t_1 - i_1)} - 0,000933175 \text{ log. vul. } \left(\frac{29 + t_0 - i_0}{29 + t_1 - i_1} \right) \right\}.$$

Le tableau suivant, où se trouvent indiqués les points intermédiaires où ont été notés le temps et la température, montre que cette formule traduit très-bien le phénomène du refroidissement de l'appareil.

1re EXPÉRIENCE.				2e EXPÉRIENCE.				3e EXPÉRIENCE.			
TEMPÉRATURE		TEMPS		TEMPÉRATURE		TEMPS		TEMPÉRATURE		TEMPS	
interne t	externe i	observé θ_0	calculé θ_c	interne t	externe i	observé θ_0	calculé θ_c	interne t	externe i	calculé θ_0	observé θ_c
165°,76	20°,7			166°,88	13°,1			101°,88	20°,15		
155,78	20,81	9m,85	9m,83	146,29	13,28	20m,45	20m,92	99,86	"	4m,95	
145,31	20,92	21,5	21,57	125,82	13,45			97,84	"	10,03	9m,87
134,38	21,03	35,75	35,78	105,45	13,63	80	79,4	95,82	"	15,41	
122,99	21,14	53,6	53,13	98,01	13,80	95,8	95,36	93,80	"	20,8	20,54
110,6	21,25	76,7	76,13	87,84	13,98	121	120,93	91,78	"	26,5	
100,02	21,25	100,45	99,95	75,69	14,15	158,67	159,27	89,75	"	32,33	32,14
				55,5	14,4	251,55	251,04	87,73	"	38,5	
				40,5	14,95	366,88	766,70	85,71	"	44,9	44,68
								83,69	"	51,41	
								81,67	"	58,33	58,43
								79,65	"	65,58	65,58
								77,63	"	73,46	73,46
								40,25	"	332	332,39

Les différences qu'on remarque entre les nombres calculés et les nombres relevés directement sont, d'après leur forme générale, dues à des erreurs d'observation plutôt qu'à l'insuffisance de l'équation empirique. L'une des sources d'erreur est facile à apercevoir. Pour que le refroidissement de l'appareil pût être exprimé rigoureusement par une formule quelconque, il eût fallu que l'eau, remontant sans cesse de BB en RR, se trouvât à une température parfaitement constante : c'est ce qui n'avait lieu qu'à peu près (à 2 ou 3 degrés près. Ces remarques s'appliquent aux autres liquides tout comme à l'eau.

Voyons maintenant comment nous pourrons tirer parti de cette équation et de sa différentielle

$$\frac{d\theta}{dt} = -\frac{30090\,(1 - 0{,}00040527\,t)}{(29 + t - i)^2},$$

et comment, à l'aide du refroidissement de l'eau comparé à celui des autres liquides, nous pourrons calculer la capacité calorifique de ces derniers.

Le refroidissement du poids π de métal du réservoir RR et du poids variable P d'eau qu'il contient est dû : 1° à l'émission de chaleur par les parois ; 2° au mélange du liquide froid qui remonte sans cesse de BB en RR. Évaluons d'abord la somme de ces deux pertes, et puis la seconde isolément ; une soustraction nous donnera la valeur de l'émission par les parois.

Le poids total du cuivre du réservoir est $6^{\text{kil}},916$; celui du fer est $0^{\text{kil}},565$. En multipliant le premier de ces nombres par $0^{\text{kil}},09515$ et le second par $0^{\text{kil}},11379$, et faisant la somme des produits, on trouvera $0^{\text{kil}},734$ pour le poids d'eau que représente le réservoir. On a donc

$$P' = 0{,}734 + (at + bt^2 + ct^3 + dt^4)$$

pour la quantité d'eau soumise à chaque instant au refroidissement.

D'après les expériences de M. Regnault, la capacité élémentaire de l'eau est représentée avec une très-grande approximation par l'équation

$$\frac{dq}{dt} = (1 + 0,00004t + 0,0000009t^2).$$

La capacité du cuivre et du fer varie aussi avec la température, de sorte qu'en réalité le poids d'eau que représente l'appareil et pour lequel j'ai trouvé $0^{\text{kil}},734$ est une variable. Rigoureusement parlant, on a

$$\frac{dQ}{dt} = P(1 + 0,00004t + 0,0000009t^2) + 6^{\text{kil}},916C + 0^{\text{kil}},565C',$$

pour la quantité élémentaire de chaleur que représente l'appareil.

Comme C et C′ sont inconnus, j'ai posé, pour plus de simplicité,

$$\frac{dQ}{dt} = (P' + 0^{\text{kil}},734)(1 + 0,00004t + 0,0000009t^2) = (P' + 0,734)\frac{dq}{dt},$$

ce qui suppose que l'*eau idéale* que représente l'appareil a la même capacité que l'eau réelle qu'il renferme. Cette supposition évidemment ne peut être rigoureusement juste, mais comme elle ne concerne qu'une correction déjà petite en elle-même, l'erreur qui en résulte ne peut être que très-petite. Pour un abaissement de température dt, il remonte dans le réservoir un poids d'eau dp qui a pour valeur

$$dp = (a + 2bt + 3ct^2 + 4dt^3)\,dt.$$

Cette eau s'échauffe de τ à t; τ était très-sensiblement constant et égal à 30 degrés; la quantité de chaleur par kilogramme pour cet échauffement est (d'après M. Regnault)

$$q_1 - q_0 = (t + 0,00002t^2 + 0,0000003t^3) - 30,0261.$$

Le produit

$$(t + 0{,}00002t^2 + 0{,}0000003t^3 - 30{,}0261)\frac{dp}{dt} = x$$

représente donc la quantité de chaleur enlevée à P pour 1 degré d'abaissement de température.

En retranchant $(q_1 - q_0)\frac{dp}{dt}$ de $P\frac{dq}{dt}$, on a évidemment la quantité Z de chaleur perdue par les parois pour chaque abaissement de 1 degré.

Il est clair maintenant que si nous multiplions cette quantité Z par la vitesse de refroidissement de l'appareil à la même température ou par

$$\frac{d\theta}{dt} = -30090\left(\frac{1 - 0{,}00040527t}{(29 + t - i)^2}\right),$$

le produit $Z\frac{d\theta}{dt}$ exprime la perte du calorique par les parois dans l'unité de temps à la température t supposée constante. *Et cette perte sera la même, quel que soit le liquide contenu dans le réservoir.*

Un seul exemple d'application numérique va faire saisir plus clairement encore ce qui précède.

Proposons-nous de déterminer quelle est, à 180 degrés, la perte de chaleur de l'appareil par minute.

Le poids d'eau restant en RR est, à cette température, $7^{\text{kil}},097276$, d'après l'équation (p. 45). À 180 degrés, on a

$$\frac{dq}{dt} = (1 + 0{,}00004 \cdot 180 + 0{,}0000009 \cdot 180^2) = 1{,}03638.$$

La chaleur disponible par degré à 180 degrés supposés constants est donc

$$(7{,}097276 + 0{,}734)\,1{,}03636 = 8^{\text{cal}},116021.$$

Pour porter 1 kilogramme d'eau de 30 à 180 degrés, il faut

$$q_1 - q_0 = 182{,}2976 - 30{,}0261 = 152^{\text{cal}},2715.$$

La quantité d'eau qui remonte de BB en RR par degré à 180 degrés supposés constants est

$$\frac{dP}{dt} = 0^{kil},0083289.$$

Par conséquent, cette eau enlève à P

$$0,0083289 \,.\, 152,2715 = 1^{cal},269087.$$

La perte par les parois pour une chute de 1 degré est donc

$$Z = 8,116021 - 1,269087 = 6,846934.$$

En écrivant pour t et i leurs valeurs dans l'équation

$$\frac{d\theta}{dt} = 30090\left(\frac{1-\alpha t}{(29+t-i)^2}\right),$$

et en multipliant par 6,846934 la valeur trouvée $\frac{d\theta}{dt}$, on aurait évidemment la perte de calorique par minute. Supposons $i = 9$ degrés et posons $t = 180$ degrés, il vient $(29 + 180 - 9) = 200$ degrés, et, par suite,

$$\frac{d\theta}{dt} = 30090\left(\frac{1 - 0,00040527 \,.\, 180}{40000}\right) = 0^{\circ},69761\,;$$

d'où

$$0^{\circ},69761 \times 6,847 = 4^{cal},777,$$

c'est-à-dire qu'avec une température ambiante de 9 degrés, et à la température interne de 180 degrés *supposée constante*, l'appareil perdait par les parois 4,777 unités de chaleur. Mais, en réalité, il était inutile de faire ce produit, comme on va le voir.

En effet, supposons l'appareil rempli d'un autre liquide dont la loi de refroidissement, de *même forme*, soit

$$\left(\frac{d\theta}{dt}\right)' = A'\left[\frac{1 \pm \alpha' t}{(29+t-i)^2}\right],$$

on a, pour le rapport de $\left(\frac{d\theta}{dt}\right)'$ et de $\left(\frac{d\theta}{dt}\right)$,

$$\frac{d\theta'}{dt} : \frac{d\theta}{dt} = \frac{A'}{A} \cdot \frac{(1-\alpha t)}{(1 \pm \alpha' t)},$$

d'où le dénominateur commun $(29 + t - i)^2$ a disparu.

Et si nous multiplions par ce rapport ρ la valeur Z trouvée pour l'eau à t, $Z\rho$ exprimera la perte, en nombre de calories et par les parois, éprouvée par l'appareil plein de cet autre liquide. Cette valeur nous conduira ensuite aisément à connaître la capacité calorifique élémentaire du liquide.

Remarquons toujours que l'abaissement de température de l'appareil est dû tout à la fois au liquide froid qui remonte de BB en RR et à l'émission par les parois. Désignons donc par $(Q_1 - Q_0)$ la quantité de chaleur qu'il faut pour porter de τ à t 1 kilogramme de liquide, et par $p = \varphi(t)$ l'équation qui donne la quantité de liquide à zéro déversée par l'appareil lorsqu'on le porte de 0 à t; le produit

$$(Q_1 - Q_0)\frac{dp}{dt} = y$$

exprimera la quantité de chaleur prise pour 1 degré de chute au réservoir et à son liquide par le liquide froid qui remonte.

J'ai admis (p. 72) que la quantité de chaleur représentée par le métal de l'appareil est

$$0,734\frac{dq}{dt} = 0,734\,(1 + 0,00004t + 0,0000009t^2)$$

pour 1 degré à t. La chaleur qui représente pour le liquide son abaissement de température est donc

$$\left(Z\rho + y - 0,734\frac{dq}{dt}\right) = q'.$$

En divisant q' par le poids P de liquide actuellement

contenu en RR, nous aurons donc la capacité calorifique élémentaire ou

$$G = \frac{q'}{P}.$$

Il n'y a ici qu'un seul élément inconnu, c'est $(Q_0 - Q_1)$, et par suite y, car pour connaître Q il faudrait déjà avoir G et la relation $G = \varphi(t)$. Il est facile, toutefois, à l'aide d'approximations successives, d'arriver à la valeur exacte de G, et voici comment.

M. Regnault a déterminé, avec sa précision ordinaire, la valeur de q entre des températures inférieures à zéro et le point d'ébullition à la pression barométrique des divers liquides que j'ai essayés. Les formules empiriques qu'il a établies pour cela ne sont certainement pas rigoureuses au-dessus de ce point. Mais comme il ne s'agit que d'une correction, nous pouvons très-bien les employer pour calculer

$$(q_1 - q_0)\frac{dp}{dt} = y$$

et trouver, par suite, une première série de valeurs déjà très-approximativement justes pour G. De cette série nous pourrons déduire la loi empirique

$$G = \varphi(t),$$

et puis déterminer q en intégrant

$$\frac{dq}{dt} = \varphi(t).$$

Il est clair que si ensuite nous employons ces valeurs de q pour déterminer

$$(q_1 - q_0)\frac{dp}{dt} = y,$$

et puis

$$\left(Z\rho - 0,734\frac{dq}{dt} + y\right) : P = G',$$

la nouvelle valeur G' sera presque rigoureusement l'expression de la vraie capacité élémentaire à t.

J'ai pensé que pour le moment, et en raison des erreurs inévitables qu'impliquent mes propres expériences, il est inutile d'aller même à cette seconde approximation; dans les petits tableaux où j'indique les valeurs de G pour diverses températures, je me suis arrêté à la première détermination faite à l'aide du nombre q de M. Regnault.

D'après tout ce qui précède, on voit que les éléments principaux à déterminer avec les observations faites sur l'eau, ce sont : 1° la valeur Z, qui exprime la quantité de calorique, le nombre de calories que représente 1 degré de température du réservoir RR à t degrés; 2° le coefficient différentiel $\frac{d\theta}{dt}$ multiplié par $(29+t-i)^2$ ou

$$(29+t-i)^2\frac{d\theta}{dt} = -30090\left[\frac{1-0,00040527\,t}{(29+t-i)^2}\right](29+t-i)^2$$
$$= -30090\,(1-0,00040527\,t),$$

répondant à t. Voici une table construite en partant de 180 degrés et donnant, de dix en dix degrés, ces éléments :

t	Z	$A^2(1-\alpha t)=\gamma$.	$Z:\gamma$.
180	6,846934	27895	0,0002454538
170	7,06894	28017	0,0002523089
160	7,255372	28139	0,0002578404
150	7,418267	28261	0,0002624913
140	7,567054	28383	0,0002666051
130	7,708118	28505	0,0002704128
120	7,846986	28627	0,0002741114
110	7,984115	28749	0,0002779267
100	8,119111	28871	0,0002812203
90	8,213677	28993	0,0002832986
80	8,312441	29114	0,0002855135
70	8,407312	29236	0,0002875671
60	8,489543	29358	0,0002891833
50	8,557708	29480	0,0002902886
40	8,611900	29602	0,0002909229
30	8,654486	29724	0,0002911616

Avec les données de ce tableau, il va nous être facile de déterminer la capacité calorifique élémentaire des divers liquides que j'ai pu soumettre à l'expérience. Je passe donc à l'exposition de ces expériences.

Chlorure de carbone.

Je n'ai plus rien à ajouter quant à la méthode d'expérimentation ; il me suffit de donner les résultats de quelques observations pour chaque liquide.

Voici ceux de deux séries d'expériences concernant le bichlorure de carbone :

TEMPÉRATURE		TEMPS		TEMPÉRATURE		TEMPS	
interne t	externe i	observé θ_o	calculé θ_c	interne t	externe i	observé θ_o	calculé θ_c
141°,05	19°,2			149°,94	21°,65		
134,65	"	3m,084		140,67	21,65	4m,1	4m,089
128,15	"	6,517	6m,43	138,14	21,65	5,1	5,302
121,41	"	10,417		128,26	21,65	10,6	10,504
114,57	"	14,833	14,75	127,02	21,65	10,7	11,215
109,61	19,3	19,883	25,65	114,07	21,7	20	19,562
100,51	"	25,667	25,65	109,21	21,9	23,3	23,207
93,33	"	32,4		99,87	22,15	30,2	31,217
89,06	19,4	37,083	36,996	91,14	22,3	40	40,204
81,72	"	45,6		76,44	22,3	59,9	59,878
74,28	"	56,2	56,48	60,93	22	90,3	90,240
66,76	19,5	68,95		44,36	21,7	144	143,186
59,15	19,6	84,867	85,55	31,29	21,4	218	217,084
51,46	19,95	106,05					
50	20,1	110,9	110,8				
44,5	20,1	130,6	130,47				

La colonne θ_c a été calculée à l'aide de la formule

$$\theta = 11723 \left[\frac{[(1 + 0{,}0008550\,9\,(29 - i)](t_0 - t_1)}{(29 + t_0 - i_0)(29 + t_1 - i_1)} - 0{,}0008550\,9 . 2{,}3026\, lg \left(\frac{29 + t_0 - i}{29 + t_1 - i} \right) \right],$$

en y posant pour i' la moyenne des deux valeurs correspondant à t, et pour i ces deux valeurs elles-mêmes. Ainsi, pour les deux observations extrêmes $t_0 = 141,05$ et $t_1 = 44,5$, on a

$$i' = \left[\frac{(i_0 = 19,2) + (i_1 = 20,1)}{2}\right] = 19^\circ,65,$$

et par conséquent

$$\theta = 11723\left[\frac{[1+0,00085509(29-19,65)](141,05-44,5)}{(141,05-19,2+29)(44,5-20,1+29)} - 0,00085509 \,.\, 2,3026\, lg\left(\frac{29+141,05-19,2}{29+44,5-20,1}\right)\right].$$

On voit qu'à une ou deux exceptions près, qui dérivent probablement d'erreurs d'observation, la formule traduit les faits avec toute l'approximation désirable.

La différentielle de l'équation est

$$\frac{d\theta}{dt} = -\, 11723\left[\frac{1-0,00085509\,t}{(29+t-i)^2}\right].$$

En la multipliant par $(Z : \gamma)(29 + t - i)^2$, on a

$$R = (Z : \gamma)\, 11723\,(1 - 0,00085509\,t),$$

nombre qui exprime la quantité de chaleur représentée ici par 1 degré de température à t, supposé constant.

D'après M. Regnault, la capacité calorifique du chlorure de carbone entre — 20 degrés et 64 degrés est exprimée par l'équation

$$Q = 0,198\,t + 0,00009064\,t^2.$$

La température moyenne du chlorure, qui, pendant le refroidissement de RR, remontait de BB, était 30 degrés.

On a donc

$$Q - Q_0 = 0,198\,t + 0,00009064\,t^2 - 6,02014$$

pour la quantité de chaleur nécessaire pour porter de 30 degrés à t le poids $\frac{dP}{dt}$ de chlorure qui, par degré d'abaissement, passait de BB en RR, quantité qui était prise au

poids P du liquide contenu en RR et au cuivre de l'appareil.

Cette quantité ainsi soustraite contribuait à l'abaissement de température de RR. D'un autre côté, la chaleur disponible des parois est, comme je l'ai dit, représentée, très-approximativement, par l'équation

$$0,734\,(1 + 0,00004t + 0,0000009t^2) = q.$$

Il résulte de là

$$G = \left[\left(Z : \gamma\right) 11723\,(1 - 0,00085509t) + (Q - Q_0)\,\frac{dP}{dt} - 0,734\,(1 + 0,00004t + 0,0000009t^2)\right] : P,$$

pour la valeur de la capacité élémentaire du chlorure à t.

En différentiant l'équation (p. 61), on a la valeur de $\frac{dP}{dt}$, et il est facile de calculer G pour tel degré voulu de l'échelle thermométrique.

C'est ainsi qu'on arrive aux nombres donnés par le tableau suivant

t	G	t	G
30	0,207202	100	0,2195151
40	5,2095997	110	0,220726
50	0,211533	120	0,221828
60	0,2133591	130	0,2236305
70	0,2149066	140	0,2260645
80	0,2162598	150	0,2291237
90	0,2177109	160	0,2327877

En traduisant ces résultats à l'aide d'une équation du troisième degré en t, on trouve

$$G = 0,1902982 + 0,00065765055t - 0,0000058192222t^2 + 0,000000021069753t^3.$$

D'où il résulte que la quantité de chaleur nécessaire pour porter 1 kilogramme de chlorure de zéro à t est

$$\int G\,dt = 0,1902982t + 0,000328825275t^2 - 0,0000019397407 3t^3 + 0,0000000052674 4t^4.$$

Si nous comparons ces deux équations à celles de M. Regnault, nous trouvons qu'elles donnent des nombres qui varient un peu plus rapidement, mais qu'en somme la différence est très-petite. Si, par exemple, on détermine avec la dernière la quantité de chaleur qu'il faut pour porter le bichlorure de zéro à 150 degrés, nous trouvons 32°,064 au lieu de 31,75 que donne celle de M. Regnault. Il est donc tout à fait superflu de recourir à la seconde approximation dont j'ai parlé (p. 76), c'est-à-dire de déterminer une seconde fois G, en substituant maintenant les valeurs de $(Q - Q_0)$ données par notre équation à celles qu'avait données l'équation de M. Regnault, et de s'en servir pour calculer les valeurs de $(Q - Q_0)\frac{dP}{dt}$ pour la valeur finale.

$$G = \left[\left(Z : \gamma\right) 11723 \left(1 - 0,00085509 t\right) + (Q - Q_0)\frac{dP}{dt} - 0,734 \frac{dq}{dt}\right] : P.$$

Le lecteur conclura avec moi de la comparaison dont je parle que ma méthode d'observation est très-correcte, et que mes expériences donnent rigoureusement jusqu'à 160 degrés les valeurs de la capacité élémentaire déterminée de — 20 degrés à + 60 degrés par M. Regnault.

Nous en conclurons de plus que la capacité calorifique vulgaire du chlorure de carbone peut être maintenant regardée comme connue avec une rigueur suffisante de — 30 à + 160 degrés, et probablement bien au delà.

Sulfure de carbone.

La formule qui traduit les résultats de mes expériences est pour le sulfure de carbone

$$\theta = 10808 \left\{ \frac{[1 + 0,00049779857 (29 - i)](t_0 - t_1)}{(29 + t_0 - i)(29 + t_1 - i)} - 0,00114614 \log \text{vul.} \left(\frac{29 + t_0 - i}{29 + i_1 - i}\right) \right] \right\}.$$

Voici deux séries d'expériences où j'indique les valeurs expérimentales et les valeurs calculées de θ :

TEMPÉRATURE		TEMPS		TEMPÉRATURE		TEMPS	
interne t	externe i	observé θ_o	calculé θ_c	interne t	externe i	observé θ_o	calculé θ_c
145°,71	23°,4			140°,19	16°,45		
139,59	23,43	2m,8		129,28	16,5	5m,133	5m,092
133,38	23,47	5,933	5m,897	121,25	16,55	9,467	9,393
127,05	23,51	9,4		110,12	16,65	16,25	16,322
120,52	23,67	13,3	13,339	97,43	16,65	28,717	26,806
113,99	23,67	17,7		85,26	16,65	38,45	38,524
107,16	23,74	22,97	22,954	72,93	16,65	53,8	53,905
100,16	23,82	29		64,87	16,65	66,817	66,68
92,97	23,92	36,1	36,159	54,45	17,2	87,3	87,867
85,61	24,03	44,5		43,92	17,3	120,017	118
78,02	24,19	54,6	55,192				
70,26	24,36	67,87					
62,35	24,62	83,5	84,735				
54,34	24,7	105,2					
49,5	24,8	121,1	122,393				

Je cite à dessein ces deux séries, parce qu'elles diffèrent notablement entre elles quant à la valeur de i, qui était en moyenne 24 degrés pour l'un et seulement 16°,9 pour l'autre. L'accord approximatif qui existe entre le calcul et l'observation confirme l'exactitude de la formule d'une manière tout à fait satisfaisante. Il est en effet facile de s'assurer quelle différence énorme produit sur la valeur de θ une différence de $(24 - 16,7)$ pour i. Posons par exemple $t_0 = 140$, $t_1 = 45$ degrés, et admettons d'abord $i = 24$, puis $i = 17$ degrés.

La formule nous donne pour le premier cas

$$\theta = 136{,}25,$$

et pour le second

$$\theta = 113{,}94,$$

c'est-à-dire que l'appareil eût employé 22m,3 de moins

dans un cas que dans l'autre pour tomber de 140 à 45 degrés.

La différentielle de cette équation est

$$\frac{d\theta}{dt} = 10808 \left(\frac{1 - 0,000497758 57 t}{(29 + t - i)^2} \right).$$

En la multipliant par $(Z : \gamma)(29 + t - i)^2$, on a :

$$R = (Z : \gamma)\, 10808\, (1 - 0,00049776 t)$$

pour expression de la chaleur représentée par 1 degré à t supposé constant.

D'après M. Regnault, on a

$$Q = 0,2352314 t + 0,0000814313 1 t^2$$

pour l'expression de la quantité de chaleur qu'il faut pour porter 1 kilogramme de sulfure de zéro à t. Il en résulte

$$Q - Q_0 = 0,23686 t + 0,00008151 5 t^2 - 7,1792$$

pour la chaleur que prend au liquide de RR le sulfure à 30 degrés (en moyenne) qui remonte de BB.

Nous avons donc en somme

$$G = \Big[(Z : \gamma)\, 10808\, (1 - 0,00049776 t) + (0,23686 t + 0,000081515 t^2 - 7,1792) \frac{dP}{dt} - 0,734 \frac{dq}{dt} \Big] P.$$

La valeur de P ou du poids du sulfure à t contenu en RR nous est donnée par l'équation

$$P = 10,2485725 - t \{ 0,0115251904 - t [0,00000047713501 - t (0,0000000420645 49 + 0,00000000001256373 9 t)] \}.$$

La valeur de $\frac{dP}{dt}$ nous est donnée aussi à l'aide de l'équation précédente.

Il est donc aisé de calculer G pour tous les degrés de l'échelle thermométrique.

Le tableau suivant donne la valeur de cet élément de

10 en 10 degrés, depuis 30 degrés à 160 degrés :

30°	G = 0,23878	100°	G = 0,262172
40	0,242594	110	0,264901
50	0,246143	120	0,268137
60	0,248967	130	0,271404
70	0,252141	140	0,276782
80	0,255309	150	0,282198
90	0,258496	160	0,288195

L'équation

$$G = 0{,}22957866 + 0{,}00033234738t - 0{,}000002151781 4t^2 + 0{,}000000001027343 8t^3$$

donne très-approximativement les valeurs de G en fonction de t présentées sur ce tableau. Il en résulte

$$Q = t\{0{,}22957866 + t[0{,}0001661 7369 - t(0{,}0000007172 6047 - 0{,}000000000256835 95t)]\}$$

pour la quantité de chaleur que prend le sulfure en s'échauffant de zéro à t.

Si, comme nous l'avons fait pour le chlorure de carbone, nous comparons les résultats de mes expériences, traduits par cette équation, avec les nombres que donne l'équation de M. Regnault, nous trouvons à 100 degrés par exemple $Q = 24^{cal},574$ au lieu de $24^{cal},337$ que donne l'équation Regnault. La différence est fort petite, comme on voit. Les réflexions que j'ai faites au sujet du chlorure de carbone conviennent aussi pour le sulfure.

Alcool vinique.

D'après les expériences que je vais citer, notre équation générale $\theta = \varphi(t)$ est, quant à l'alcool,

$$\theta = 13552\left\{\frac{[1 - 0{,}0025424384(29 - i)](t_0 - t_1)}{(29 + t_0 - i)(29 + t_1 - i)} + 0{,}0058542187 \text{ log. vul.}\left(\frac{29 + t_0 - i}{29 + t_0 - i}\right)\right\}.$$

Cette équation, dans laquelle, contrairement aux cas précédents, α est positif et a la valeur très-élevée 0,0025424384, cette équation, dis-je, exprime très-fidèlement les résultats de l'expérience. C'est ce que montre le tableau suivant :

TEMPÉRATURE		TEMPS	
interne t	externe i	observé θ_o	calculé θ_c
$151^{\circ},3$	$19^{\circ},05$		
146,49	19,07	$3^{m},583$	
141,48	19,11	7,517	
136,16	19,14	11,917	$11^{m},913$
130,62	19,17	16,867	
124,81	19,4	22,433	22,411
146,15	19,4	50,567	
108,96	19,4	40,117	39,905
100,36	19,45	51,617	
92,67	19,54	63,033	62,828
84,67	19,64	76,95	
76,39	19,74	93,55	93,513
67,84	19,32	114,4	
59,02	20,1	141,567	141,035

Cette équation nous conduit à

$$(Z:\gamma)\ 13552\,(1+0,0025424384\,t).$$

D'après M. Regnault, on a

$$Q=0,54754\,t+0,0011218\,t^2+0,000002206\,t^3.$$

D'un autre côté, nous avons trouvé

$$P=6,4156113 - t\{0,0054318742 + t[0,0000237403 96 - t(0,0000001684 1703 - 0,00000000084068686\,t)]\},$$

et par suite

$$\frac{dP}{dt}=0,0054318742+0,0000474807 92\,t - 0,0000005052 5103\,t^2+0,000000003362 74744\,t^3.$$

La valeur de G trouvée en partant de là est

160°....	1,11389145 = G,
120....	0,85941613 = G,
80....	0,71125991 = G,
40....	0,59167637 = G.

De ces valeurs on tire

$$G = 0,42291912 + 0,005481490\,3t - 0,00003966255t^2 + 0,0000002024\,6464t^3$$

et

$$Q = 0,42291912t + 0,0027407451\,5t^2 - 0,00001322085t^3 + 0,0000000506161\,6t^4.$$

D'après cette équation, il faut 61cal,54 pour porter 1 kilogramme d'alcool de 0 à 100 degrés. L'équation de M. Regnault donne 68cal,179.

A 40 degrés on trouve Q = 21cal,752, tandis que l'équation de M. Regnault donne 23cal,838, nombre très-rapproché du précédent.

Mes expériences montrent en somme que la capacité calorifique élémentaire de l'alcool croît avec une très-grande rapidité; nous voyons, en effet, qu'à 160 degrés elle dépasse celle de l'eau, tandis qu'à 30 elle en est la moitié.

Essence de térébenthine.

L'équation

$$\theta = 12343\left[\frac{[1 - 0,0013444456(29 - i)](t_0 - t_1)}{(29 + t_0 - i)(29 + t_1 - i)} + 0,0030957204 \log\left(\frac{29 + t_0 - i}{29 + t_1 - i}\right)\right]$$

répond parfaitement aux données de mes observations.

En nous servant de l'équation empirique de M. Regnault pour calculer $(Q - Q_0) = (Q - Q_{30})$, et procédant d'ail-

leurs comme pour tous les autres liquides, on trouve

$$\begin{aligned} 160^{\circ}\ldots\quad & G=0,61257810,\\ 120\ldots\quad & G=0,57117195,\\ 80\ldots\quad & G=0,52421905,\\ 40\ldots\quad & G=0,46842116, \end{aligned}$$

d'où

$$G=0,40048004+0,0018778037\,t \\ -0,0000482545\,94\,t^2+0,0000000858\,91667\,t^3$$

et

$$Q=0,40048004\,t+0,00093890185\,t^2 \\ -0,000001608\,4864\,t^3+0,000000002\,14729\,17\,t^4.$$

Les nombres que donnent ces équations pour G et pour Q diffèrent notablement de ceux de M. Regnault. Ainsi, pour 100 degrés, nous avons

$$G=0,54859,\quad Q=48,0433,$$

tandis que M. Regnault indique

$$G=0,49463,\quad Q=45,9041,$$

Ces différences peuvent très-bien provenir de la nature même des diverses essences employées. C'est par cette raison que je parle aussi sommairement de ce liquide.

Éther sulfurique.

L'éther est celui de nos cinq liquides qui m'a donné les résultats les moins réguliers. Soit à cause des épurations que j'ai dû lui faire subir pendant le cours même des expériences, soit à cause de la mobilité de sa constitution élémentaire, la durée du refroidissement de l'appareil variait d'une expérience à l'autre dans les mêmes conditions apparentes, ce qui n'avait pas lieu au même degré, même pour l'alcool, et pour ainsi dire point pour le chlorure et le sulfure de carbone.

Voici les résultats qu'ont donnés trois observations faites consécutivement et dans les meilleures conditions.

Première expérience.

$$t_0 = 120^\circ{,}16$$
$$t_1 = 109{,}51 - 18^\circ{,}4 \qquad \theta_0 = 8^m{,}8$$
$$t_2 = 98{,}85 - 18{,}5 \qquad \theta_1 = 19{,}533.$$

Deuxième expérience.

$$t_0 = 109^\circ{,}67$$
$$t_1 = 80{,}65 - 21^\circ{,}6 \qquad \theta_0 = 37^m{,}45$$
$$t_2 = 50{,}35 - 21{,}7 \qquad \theta_1 = 120{,}667.$$

Troisième expérience.

Température		Temps	
interne.	externe.	observé.	calculé.
103°,53	20°,7	11m,315	11m,235
93,89	20,8	26,332	26,332
83,42	20,9	45,081	45,071
73,21	21,0	69,901	69,943
62,86	21,1	101,2	100,924

On tire de l'équation

$$\theta = 14914\left\{\frac{[1+0{,}0010812\,(29-i)](t_0-t_1)}{(29+t_0-i_0)(29+t_1-i_1)} - 0{,}0010812.2{,}3026 \text{ log. vul.}\left(\frac{29+t_0-i_0}{29+t_1-i_1}\right)\right\}.$$

Si nous partons de cette équation qui, en tous cas, traduit très-tolérablement les résultats donnés par les deux expériences d'où elle est tirée, nous avons d'abord, pour la quantité de chaleur que représente un abaissement de 1 degré de température à t,

$$(Z:\gamma)\ 14914\,(1 - 0{,}00108111947\,t) = R,$$

d'où

$$G = \left[(Z:\gamma)\,14914\,(1-0{,}00108111947\,t) + (Q-Q_0)\frac{dP}{dt} - 0{,}734\left(\frac{dq}{dt}\right)\right] : P.$$

D'après M. Regnault, on a entre — 30 et + 30

$$Q = 0{,}529t + 0{,}00029588t^2.$$

D'un autre côté, nous avons pour le poids d'éther à t qui se trouve en RR

$$P = 5{,}8376911 - t\{0{,}007697439 + t[0{,}000020049353 - t(0{,}0000001073201 - 0{,}0000000084042338t)]\}.$$

De cette équation nous tirons aisément la valeur de $\frac{dP}{dt}$.

Il nous est donc facile de déterminer G pour toutes les valeurs de t.

Voici les résultats obtenus ainsi entre 30 et 130 degrés :

130°	0,79512984
100	0,71586594
70	0,66128878
40	0,61965067

Ces quatre valeurs conduisent à

$$G = 0{,}56395996 + 0{,}0015979463t - 0{,}0000080401256t^2 + 0{,}0000000725166604t^3,$$

et, par suite,

$$\int G\,dt = Q = 0{,}56395596t + 0{,}0007989731 5t^2 - 0{,}0000026800418t^3 + 0{,}0000000181291 51t^4.$$

On trouve à l'aide de cette équation qu'il faut $63^{cal},518$ pour porter 1 kilogramme d'éther de 0 à 100 degrés (*sous la pression de* 15 *atmosphères*). Ce nombre diffère très-notablement de celui qu'on obtient à l'aide de l'équation de M. Regnault ou $55^{cal},858$. A 30 degrés l'équation ci-dessus donne $17^{cal},58$ au lieu de $16^{cal},14$ que donne l'équation de M. Regnault ; on voit que la différence est très-petite et peut être attribuée soit à des impuretés de mon éther, soit à la pression sous laquelle j'ai opéré.

RÉSUMÉ GÉNÉRAL DE LA PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1° Les expériences de M. Petit et de M. Kopp avaient fait connaître la dilatation d'un grand nombre de liquides entre le point de congélation et le point d'ébullition à la pression atmosphérique. Celles que je viens de décrire nous donnent maintenant, pour des pressions bien plus élevées, la dilatation de six liquides distincts. La variation du volume de ces liquides en fonction de la température peut être représentée provisoirement, mais avec une fidélité bien suffisante, par des équations à quatre coefficients expérimentaux et du quatrième degré en t. Ces équations sont :

Pour l'eau entre 100 et 200 degrés.....

$$w = 1 + 0{,}00010867875\,t + 0{,}0000030073653\,t^2 + 0{,}0000000028730422\,t^3 - 0{,}0000000000066457031\,t^4.$$

Pour l'alcool entre 30 et 160 degrés....

$$w = 1 + 0{,}00073892265\,t + 0{,}00001055235\,t^2 + 0{,}000000092480842\,t^3 + 0{,}00000000040413567\,t^4.$$

Pour l'éther entre 30 et 130 degrés....

$$w = 1 + 0{,}00134890 59\,t + 0{,}0000065537\,t^2 - 0{,}000000034490756\,t^3 + 0{,}00000000033772062\,t^4.$$

Pour le sulfure de carbone entre 30 et 160 degrés.......

$$w = 1 + 0{,}00116 80559\,t + 0{,}0000016489598\,t^2 - 0{,}00000000081119062\,t^3 + 0{,}000000000060946589\,t^4.$$

Pour le bichlorure de carbone entre 30 et 160 degrés.......

$$w = 1 + 0{,}00106 71883\,t + 0{,}0000035651378\,t^2 - 0{,}000000014949281\,t^3 + 0{,}000000000085182318\,t^4.$$

Pour l'essence de térébenthine entre 30 et 180 degrés..

$$w = 1 + 0{,}00068661346\,t + 0{,}0000050019897\,t^2 - 0{,}000000025586316\,t^3 + 0{,}000000000069055495\,t^4.$$

2° Les expériences de M. Regnault avaient fait connaître, pour un très-grand nombre de liquides, la quantité de chaleur qu'il faut pour porter la température d'un kilogramme de zéro à $\pm t$ degrés, t étant pris entre le point d'ébullition à la pression atmosphérique et le point de congélation. Celles que je viens de décrire nous donnent cette même quantité de chaleur à des températures bien plus élevées pour cinq liquides distincts. Cette quantité peut être traduite en fonction de la température, à l'aide d'équations à quatre termes aussi, et l'on a pour :

Le sulfure de carbone

$$\left\{\begin{aligned} q = 0{,}22957866\,t & \\ + 0{,}00016617369\,t^2 & \\ - 0{,}000000071726047\,t^3 & \\ + 0{,}00000000025683595\,t^4. & \end{aligned}\right.$$

Le bichlorure de carbone..........

$$\left\{\begin{aligned} q = 0{,}1902982\,t & \\ + 0{,}00032882528\,t^2 & \\ - 0{,}0000019397407\,t^3 & \\ - 0{,}00000000526744\,t^4. & \end{aligned}\right.$$

L'éther..........

$$\left\{\begin{aligned} q = 0{,}56396\,t & \\ + 0{,}00079897\,t^2 & \\ - 0{,}000002680042\,t^3 & \\ + 0{,}0000000181292\,t^4. & \end{aligned}\right.$$

L'alcool...........

$$\left\{\begin{aligned} q = 0{,}42292\,t & \\ + 0{,}00274075\,t^2 & \\ - 0{,}000013221\,t^3 & \\ + 0{,}0000000506162\,t^4. & \end{aligned}\right.$$

L'essence de térébenthine...........

$$\left\{\begin{aligned} q = 0{,}40048004\,t & \\ + 0{,}000938902\,t^2 & \\ - 0{,}000001608486\,t^3 & \\ + 0{,}0000000021473\,t^4. & \end{aligned}\right.$$

Si, quant au sulfure et au chlorure de carbone, on compare, dans les hautes températures, les valeurs que donnent pour q les équations précédentes avec les valeurs que donnent les équations de M. Regnault, on a tout lieu d'être frappé de la petitesse des différences auxquelles on arrive.

Il découle évidemment de là : 1° que ma méthode d'observation et de calcul est très-correcte; 2° que des équations à deux termes établies entre — 30 degrés et le point d'ébullition à 1 atmosphère donnent des résultats encore très-approximatifs, même lorsqu'on s'en sert pour calculer la valeur de q à 100 degrés au-dessus de ce point d'ébullition.

Si l'on fait la même comparaison quant à l'éther et à l'alcool, on trouve au contraire des différences fort notables entre les nombres que donnent mes équations et celles de M. Regnault.

La complication et la mobilité de la composition de ces deux liquides rendent bien compte de ce second fait; tout comme la stabilité et la simplicité de la composition du sulfure et du chlorure de carbone expliquent le premier.

RÉPONSE A LA NOTE DU Dr WERNER SIEMENS SUR LA QUESTION DE L'UNITÉ DE RÉSISTANCE ÉLECTRIQUE (1);

PAR M. FLEEMING JENKIN, F. R. S.

Traduit de l'anglais par M. CORNU.

Dans le numéro de mai du *Philosophical Magazine* parut la traduction d'un Mémoire intitulé : *Sur l'unité de*

(1) La reproduction de cette réponse (extraite du *Philosophical Magazine*, septembre 1866) n'a nullement pour but de prendre part à la polémique entre le Comité (*British-Association Electrical-Standard Committe*) et le Dr Siemens, de Berlin. L'Auteur, secrétaire-rapporteur du Comité, a bien voulu consentir à ce que la partie toute personnelle fût retranchée. Il ne reste donc qu'un exposé des principes qui ont guidé le Comité de l'Association Britannique dans le choix des unités électriques absolues, et une critique assez sévère des unités arbitrairement choisies et en usage jusqu'au jour où l'Association a pris l'heureuse initiative de ces nouvelles mesures.

résistance électrique, par le Dr Werner Siemens, contenant des vues notablement différentes des conclusions du Comité de l'Association Britannique chargé des unités électriques, et revenant souvent sur la part que j'ai prise à l'énoncé de ces conclusions.

Le Dr Siemens jouit d'une si haute réputation, que je désire répondre directement à ses arguments, au lieu de renvoyer simplement, comme je pourrais le faire, aux Rapports du Comité, où la plupart des points discutés ont, je pense, été déjà traités.

Le Dr Siemens a traité plusieurs questions très-différentes qui peuvent être divisées comme il suit :

I. Quelle est la meilleure unité de résistance électrique ?

II. Quelle est la meilleure méthode pour construire et reproduire une unité?

III. Les propositions et les travaux du Dr Siemens ont-ils été bien connus et pris en juste considération par le Comité et par moi-même ?

Sur le premier point, le Dr Siemens propose comme unité la résistance d'un prisme de mercure de 1 mètre de longueur et de 1 millimètre carré de section à zéro degré centigrade, ou un million de fois la résistance de 1 mètre cube de mercure à zéro degré.

Le Comité de l'Association Britannique propose comme unité dix millions de fois l'unité électro-magnétique absolue, ou le *mètre par seconde*, comme il a été déterminé par une Commission composée du professeur Thomson, du professeur Maxwell, de M. Balfour Steward et de moi-même (1).

---

(1) Le nouveau type publié par le Comité équivaut à dix millions de fois la résistance du *mètre par seconde*.

« La résistance du *mètre par seconde* absolu est telle que le courant engendré dans un circuit de cette résistance par la force électromotrice due au mouvement d'une barre droite de 1 mètre de long dans un *champ magné-*

Les arguments en faveur de l'une ou l'autre de ces unités sont tout à fait distincts de ceux qui militent en faveur des meilleures substances pour la construction ou la reproduction des types.

Si le mercure est la meilleure substance pour un type permanent, l'unité sera construite avec du mercure. Si le mercure est la meilleure substance pour reproduire un type, alors, lorsque la résistance spécifique du mercure pur aura été déterminée par rapport à l'unité choisie, le mercure pourra servir à la reproduction de cette unité. Inversement, si la définition du D[r] Siemens est la meilleure définition pour une unité de résistance, alors le fait que le mercure est une mauvaise substance pour construire ou reproduire l'unité ne peut pas même affaiblir les arguments en faveur de sa définition.

Maintenant, laissant de côté la question de construction et de reproduction, pourquoi choisirait-on le mercure comme unité? Je ne vois dans le Mémoire de M. Siemens

---

tique d'intensité (définition de Gauss) perpendiculairement aux *lignes de force* avec une vitesse de 1 mètre par seconde dans la direction de ces lignes; ce courant, s'il ne produisait aucun autre travail ou aucun autre phénomène équivalent, développerait dans ce circuit en une seconde de temps une somme totale de chaleur équivalant à une unité absolue de travail, c'est-à-dire assez de chaleur, d'après les expériences de Joule, pour échauffer de 1 degré centigrade $0^{gr},0002405$ d'eau à son maximum de densité. » (*Report on the new unit of electrical resistance*, par M. Fleeming Jenkin. — *Proceedings of the Royal Society*, 6 avril 1865.)

Quant à la réalisation expérimentale de cette idée, elle a été obtenue par le Comité de la manière suivante : un cadre circulaire, sur lequel est enroulé un fil conducteur formant un circuit fermé, tourne autour d'un axe vertical en recevant l'influence d'un très-petit aimant placé en son centre; la réaction du courant induit sur l'aimant produit une déviation de l'aimant qui est librement suspendu; on mesure la déviation et la vitesse de rotation, et par le calcul on déduit la résistance du fil en fonction de l'unité absolue. Il est bien entendu que cette simplicité de la conception théorique a exigé en pratique une foule de corrections. Mais, en général, elles étaient fort petites, et susceptibles souvent de vérifications expérimentales; la description complète des appareils et des expériences se trouve dans le *Report of the British Association for* 1863, page 111. (*Note du traducteur.*)

aucun argument en faveur de sa propre définition, si ce n'est peut-être cette affirmation, que « le mercure est le conducteur qui, sans aucun doute, est le plus convenable pour servir d'unité dans la mesure des conductibilités. »

Le Dr Siemens sépare ici le pouvoir conducteur de la résistance, et semble penser que le pouvoir conducteur spécifique des corps doit être rapporté à un corps pris comme type, et que l'unité de conductibilité peut être distincte de l'unité de résistance. Mais le pouvoir conducteur est naturellement défini dans les calculs par l'inverse de la résistance, l'unité de résistance et l'unité de conductibilité étant la même; il n'y a donc nul besoin de choisir une substance comme unité de conductibilité, et même cela introduirait de la confusion dans l'expression mathématique des lois de l'électricité. Le Comité a donc adopté la définition du professeur Thomson pour le pouvoir conducteur des métaux, c'est-à-dire le pouvoir conducteur d'un fil ayant l'unité de longueur et l'unité de poids (ou l'inverse de la résistance de ce fil). De cette manière, les nombres exprimant les propriétés spécifiques sont rendus indépendants de la comparaison avec aucune substance, tandis que, de l'autre, il faut toujours demander par rapport à quel métal, mercure, argent, or, les valeurs données ont été exprimées. En outre, la convention du professeur Thomson est infiniment plus commode pour calculer, d'après les nombres spécifiques, la résistance ou la conductibilité d'un fil donné. Ces considérations me dispensent d'examiner si, dans le cas où une substance devrait être choisie comme unité, le mercure serait la meilleure, question que je regarde d'ailleurs comme ne pouvant pas être résolue affirmativement.

Le Dr Siemens en vante aussi les avantages pratiques, mais sans les énoncer. Le mercure est peu employé en télégraphie, comparé au cuivre, au laiton ou au fer.

Un mètre de long et 1 millimètre de section semblent

très-symétriques; mais, excepté pour calculer la résistance de prismes de mercure, je ne vois pas quel avantage pratique a cette convention sur tout autre mode de mesure. Un mètre de cuivre pur pesant 1 gramme serait bien plus utile en pratique, parce qu'il servirait de terme immédiat de comparaison pour le cuivre employé comme fil conducteur.

Un mille de fil de fer de la grosseur employée généralement dans la télégraphie aurait un avantage pratique pour la recherche des points de déperdition. Je pourrais donner d'autres définitions ayant des avantages pratiques; mais je n'en connais aucun qui soit ou qui puisse résulter d'une définition par rapport au mercure.

Ainsi, même pour le mercure, il n'y a aueune raison pour préférer l'une ou l'autre des définitions, telle que 1 mètre de mercure pesant 1 gramme ou contenu dans un tube de 1 millimètre de diamètre. En posant ces questions, je ne prétends pas que ces définitions soient meilleures que celles du D[r] Siemens; c'est simplement pour mettre en évidence la nature arbitraire de sa définition.

J'ai entendu, en faveur de cette définition, deux arguments qui, dans leur portée, sont réellement en sa faveur. D'abord, c'est que l'unité était déjà d'un usage très-répandu quand le Comité fut institué; secondement, que sa définition est beaucoup plus intelligible.

Le premier argument a du vrai, quoique l'usage de l'unité du D[r] Siemens ne soit pas du tout aussi général que le supposent quelques-uns de ses amis. Aucune grande compagnie télégraphique anglaise ne s'en servait, et je crois qu'elle n'a point été adoptée en France. Néanmoins j'admets que, grâce à l'incontestable qualité des bobines de résistance fabriquées par M. Siemens, et leur disposition fort commode, cette unité fût très-employée. Mais cet emploi général n'était pas, je pense, dû à l'excellence de sa définition. On commanda des bobines à la plus célèbre maison d'Europe, et

l'on prit ce qui fut envoyé, le mille de fil de cuivre avant 1860, et, après, l'unité de mercure.

Cet argument, toutefois, fut sérieusement examiné par le Comité, mais fut rejeté, en considérant que des changements avaient été faits tous les ans dans les bobines employées; que la définition, étant complétement arbitraire et n'ayant nul mérite intrinsèque, ne pourrait pas être comparée en valeur avec une approximation de l'unité naturelle adoptée; qu'enfin l'usage n'en était pas assez général pour l'emporter sur les deux arguments précédents.

J'arrive à la question d'intelligibilité. Certainement beaucoup de gens pensent savoir ce que signifie 1 mètre de mercure de 1 millimètre de section, et peu, relativement, comprennent la définition adoptée par le Comité. Mais qui est-ce qui, dans la vie pratique ou dans l'usage des unités, se reporte à leur définition? Quel est le Français qui, mesurant le cube d'un mur, songe au diamètre terrestre? Quel est l'Anglais qui, en se servant du *pied*, songe au pendule? Dans l'usage pratique, l'unité adoptée, et non pas la définition, est la chose importante.

De plus, la définition simple en apparence peut conduire à de notables erreurs. Il faut toute l'habileté du Dr Siemens pour construire une unité de mercure, si même il y arrive. L'essai de la part d'un opticien ordinaire conduirait à de grosses différences, qui malheureusement peuvent n'être découvertes qu'après que les bobines ont été en usage pendant des années. Le Comité ne pense donc pas que la difficulté d'expliquer la définition de son unité soit d'aucune importance sérieuse.

Jusqu'ici j'ai tâché de montrer qu'il n'y a pas de raison pour adopter la définition du Dr Siemens plutôt que toute autre; il me reste à montrer pourquoi toute autre définition aurait été préférée par le Comité à celle du Dr Siemens.

D'abord, les unités pratiques, le pied de fil de cuivre, le mille de fil de fer, etc. Une objection contre elles, c'est qu'il est impossible, dans la pratique, de les obtenir exactes. Les métaux purs ou les alliages ont été adoptés, mais en pratique on ne les a jamais obtenus. Pratiquement, il n'y a pas deux pieds de fil de cuivre ni deux milles de fil de fer qui soient identiques. Il y a encore d'autres arguments qu'on pourra trouver dans les Rapports précités.

J'arrive maintenant à la définition adoptée. Le motif de ce choix fut que les unités absolues ou naturelles sont celles qu'il faut nécessairement employer dans tous les calculs des relations entre les courants et les aimants, suivant les méthodes de mesure du magnétisme. Elles sont, en outre, très-commodes pour l'expression des lois entre toutes les grandeurs électriques elles-mêmes. A ce sujet j'ai déjà donné toutes les explications détaillées dans les Rapports que, comme secrétaire, j'ai eu l'honneur d'écrire au nom du Comité, et auxquels, je suis heureux de le dire, M. Siemens a donné quelque approbation. Les ouvrages de MM. Weber, Thomson et Clerk Maxwell en sont pleins d'exemples ; l'unité absolue est une expression de résistance électrique aussi naturelle que l'est le mètre cube pour les capacités quand le mètre est l'unité de longueur. C'est l'unité qui exprime nécessairement la résistance, exactement comme le cube exprime la capacité. Il doit être employé dans toutes les recherches scientifiques (même si l'unité du Dr Siemens a été d'un usage général), comme le mètre cube ou le pied cube sont employés dans les calculs, là même où les mesures pratiques en usage sont la chopine ou le gallon. Le Comité, donc, considéra qu'il n'avait pas le choix sous ce rapport.

D'un côté, il y avait une quantité de définitions ; de l'autre, l'unité naturelle inévitablement employée dans les calculs : sa décision pouvait-elle être douteuse ?

Jusqu'à présent j'ai discuté sur le fond même de la dé-

finition. Le Dr Siemens dit que l'unité de résistance doit consister en une définition ou bien être une mesure absolue qui puisse être reproduite à toute heure et en tout lieu. Je crois être dans le vrai en comprenant par ces paroles que le Dr Siemens préfère une pure définition à quelque type matériel que ce soit, même le sien, et je suis conduit à cette opinion par sa propre remarque, que, dans l'avenir, des déterminations plus complètes de son unité deviendront nécessaires par suite des progrès de l'exactitude expérimentale; d'ailleurs, ajoute-t-il, ces corrections n'auront aucun inconvénient pratique, parce qu'elles seront extrêmement petites.

Le Comité fut d'une opinion diamétralement opposée : il pensa que l'une des qualités essentielles d'un type était son invariabilité; qu'aucun inconvénient possible n'égalerait la variation continuelle du type, faisant, comme cela est arrivé, que les douze pouces d'aujourd'hui soient les treize pouces de demain. Certainement nous croyons tous que les corrections ne seraient ni si grandes, ni si fréquentes, mais quel homme de science voudrait proposer des remaniements périodiques de la longueur du mètre pour le faire concorder avec quelque définition abstraite? De pareils changements rendraient à chaque instant presque inutiles une incroyable quantité de travaux scientifiques. Par exemple, toutes les résistances spécifiques des métaux, du Dr Matthiessen, rapportées à l'unité Siemens, auraient, depuis leur première détermination, exigé deux ou trois révisions, et même seraient encore loin d'être fixées. Si donc nous pouvons faire une unité permanente, je pense que cette unité permanente sera meilleure qu'une définition; mais si l'on doit seulement adopter une définition, la définition adoptée par le Comité est de beaucoup préférable à celle du Dr Siemens.

Le Dr Siemens reconnaît, avec une candeur parfaite, l'importance scientifique de la détermination de l'unité

dynamique de Weber ; mais il pense que, comme la détermination de résistances combinées avec des valeurs dynamiques se présente rarement, son usage général n'est pas d'une grande importance pratique. Mais, quoique la combinaison de résistance avec des valeurs dynamiques se présente rarement en pratique, la combinaison de résistance avec les mesures de *quantité*, de *capacité* et de *courants* est d'une application journalière. L'unité proposée par le Dr Siemens est complétement isolée et sans lien avec aucune de ces mesures. Le Comité a adopté un *système cohérent* dans lequel le *courant* est mesuré par la force électromotrice divisée par la résistance, la *quantité d'électricité* est comparée à la quantité transmise par l'unité de courant en une seconde, et la *capacité* à la capacité qui, lorsqu'elle est chargée par l'unité de force électromotrice, contient l'unité de quantité.

Des types pour la détermination ou la mesure de toutes les grandeurs seront publiés par le Comité.

Le Dr Siemens lui-même admet très-franchement que, dans les Rapports de l'Association Britannique, l'argument en faveur de ce système cohérent de mesures est présenté d'une manière très-convaincante. Le mercure est une définition isolée et arbitraire, tandis que toutes les unités du Comité seront une approximation vers les unités naturelles ou mathématiques. Maintenant cette relation entre les diverses unités est fort commode dans la pratique, ainsi que le prouvent les études sur les câbles sous-marins et bien d'autres expériences d'électricité.

Mais le Dr Siemens dit : *d'abord*, votre unité permanente, comme vous l'appelez, ne représente pas votre définition, même avec une exactitude raisonnable, et *ensuite* elle ne sera pas permanente.

En ce qui regarde le premier point, le Dr Siemens a parfaitement indiqué les grandes difficultés des déterminations ; mais je pense qu'il admet aussi que les noms de ceux qui



ont dirigé les expériences offrent une certaine garantie des soins qu'on a pris, et que les noms des Membres du Comité en général sont une nouvelle garantie que les résultats n'ont pas été adoptés sans la ferme conviction qu'ils étaient dignes de confiance. En supposant même qu'il n'en soit pas ainsi, ce que je repousse complétement, l'unité de l'Association Britannique ne serait toujours pas plus arbitraire que celle du Dr Siemens, quoique je lui accorde qu'il n'y aurait aucune raison de l'admettre, si ce n'était sa permanence.

Sera-t-il donc permanent? Le temps seul montrera si les dix types resteront parfaitement permanents; mais nous avons des garanties au moins aussi bonnes de leur permanence que celle du Dr Siemens pour le sien.

Si celui qu'il a donné en 1864 était exact, et je désirerais vivement que nous en fussions sûrs, l'unité de l'Association Britannique serait égale à $1^{m},0486$ de mercure à zéro degré centigrade et de 1 millimètre carré de section, et cette résistance peut être obtenue aussi exactement que celle de 1 mètre. Si donc tous nos types varient, nous ne sommes pas dans une position pire que le Dr Siemens. Mais nous avons, puisque des divergences entre les déterminations du mercure existent et sont notables, nous avons ce qui ajoute beaucoup, je pense, à notre sécurité pour la probabilité de la permanence des types déjà obtenus. Nous avons tout ce qu'a le Dr Siemens, et beaucoup en plus.

Tout nouveau métal dont la résistance spécifique est déterminée avec soin donne une nouvelle garantie, et il est possible que quelque jour cette méthode d'assurer la permanence puisse être plus importante que la simple conservation des types matériels. Quant à présent, je pense qu'il n'en est pas ainsi.

En résumé, voici les arguments employés jusqu'ici :

L'unité de mercure, comme elle a été définie, est arbitraire, variable, sans avantage pratique, et ne fait partie

d'aucun système cohérent de mesures générales de l'électricité.

L'unité de l'Association Britannique, basée sur l'unité naturelle et mathématique, est permanente et a l'avantage pratique de faire partie d'un système cohérent pour toutes les mesures générales de l'électricité.

Jusqu'ici la discussion a porté complétement sur les définitions, nous réservant de juger jusqu'à quel point le Dr Siemens a réussi à produire et à reproduire son unité. Par exemple, quand je dis plus haut que l'unité de mercure est variable, je veux dire que le Dr Siemens est d'avis qu'elle variera à mesure que les déterminations seront de mieux en mieux faites; et quand je dis que l'unité de l'Association Britannique est permanente, je veux dire que le Comité veut la garder identique. Je vais maintenant considérer comment les procédés de construction ont pu et pourront réussir en pratique. En discutant ce point, je ne veux pas parler des divergences signalées précédemment dans les unités publiées par M. Siemens. La question importante est non pas de savoir si le Dr Siemens a, depuis la première jusqu'à la dernière, donné une unité de mercure correcte, mais de savoir si une unité quelconque peut être reproduite par une longueur, section ou poids donnés de mercure, ou s'il faut choisir une autre substance. J'ai montré, je pense, qu'il n'y a aucune raison d'adopter 1 mètre de mercure de 1 millimètre de section comme unité de résistance; mais le mercure pourrait être néanmoins la meilleure substance pour construire les unités ou pour les reproduire. J'ai peine à concevoir pourquoi les deux questions ont été confondues comme elles l'ont été; si le platine est le meilleur métal pour le type de l'unité de longueur, nous ne sommes pas pour cela obligés de prendre le mètre cube de platine pour unité de poids.

Il est certainement d'une grande importance d'avoir quelques moyens de reproduire une unité dans le cas où

l'original serait perdu ou altéré, et les expériences du Dr Siemens sont extrêmement remarquables, quoiqu'on ne puisse pas affirmer avec certitude qu'elles soient concluantes. Le Dr Siemens croit qu'il peut reproduire son unité (et par conséquent celle de l'Association Britannique) à moins de 0,1 pour 100 d'approximation et, avec des soins suffisants, l'exactitude est pour ainsi dire illimitée. Ce serait pour les Membres du Comité un vrai plaisir, j'en suis sûr, si cette conclusion pouvait être parfaitement établie; mais il n'en est point encore ainsi. J'admets que les divergences entre les bobines de résistance exposées en 1862 laissèrent quelque chose à désirer sous ce rapport; j'étais cependant informé par le Dr Esselbach que ces différences étaient dues à un changement dans le type du Dr Siemens; aujourd'hui ce n'est pas à ce motif que je les attribue. M. C. W. Siemens lui-même a déclaré à la Société Royale que ces erreurs provenaient de la publication prématurée de bobines basées sur un type imparfait; mais, après les explications du Dr Siemens, je ne puis pas croire que le type matériel ait eu la moindre imperfection, si ce n'est à leur insu. Aussi, j'admets que les erreurs reconnues par des déterminations nouvelles montraient que la reproduction du type n'était pas très-facile, ce que personne d'ailleurs ne prétend. En outre, je prétends que les bobines de résistance qu'on trouve dans le commerce ne peuvent pas être acceptées comme types; ce n'est pas qu'une erreur dans le poids spécifique du mercure affecte en aucune manière cette partie de la question, car une erreur dans le coefficient de correction pour le maillechort n'affecte pas l'argument; mais je maintiens que, lorsque le Dr Siemens et le Dr Matthiessen obtiennent des valeurs discordantes après avoir pris toutes les précautions possibles, il doit nous être permis de suspendre notre jugement pour décider lequel des deux a obtenu la valeur la plus approchée de la vérité. Suivant le Mémoire du Dr Siemens, si

l'on fait aux types de 1864 les corrections qu'il désire de 0,287 pour 100, l'unité de l'Association Britannique $= 1^m,0486$ de mercure de 1 millimètre de section à zéro centigrade. Le Dr Matthiessen trouve 1,0396. Ces valeurs sont trop différentes pour nous permettre d'user, quant à présent, du mercure comme moyen certain de reproduction.

Dès que un ou plusieurs observateurs indépendants obtiendront des résultats vraiment concordants, ils seront acceptés par tout le monde comme des moyens de contrôler la permanence des types déjà faits. Jusque-là, je crois que le meilleur contrôle est la comparaison des types eux-mêmes, qui peuvent être mesurés avec une approximation, atteignant au moins 0,01 pour 100; ils sont exacts, à cette limite près, quoique, d'après une petite erreur ou une ambiguïté de langage, le Dr Siemens ait cru qu'on n'avait pas même essayé d'obtenir cette rigueur.

Je n'entrerai pas dans la discussion entre le Dr Matthiessen d'une part, et M. Sabine et le Dr Siemens de l'autre. Le Dr Matthiessen est trop consciencieux, et sa réputation est trop grande pour que nous puissions accepter sans réserve les résultats du Dr Siemens, différant, comme ils le font, de ceux du seul observateur qui ait fait des recherches sur le même sujet dans un laboratoire distinct.

Le Dr Matthiessen accorde une bien plus grande confiance, pour les reproductions de types, au plomb ou aux alliages d'argent et d'or, qu'au mercure; mais, jusqu'à ce que le Dr Siemens ou quelque autre observateur compétent obtienne aussi des résultats tout à fait concordants avec ces matières, je ne puis accorder aucune confiance à ces moyens de reproduction.

Maintenant on ne peut pas nier que les dix *types permanents*, comme on les nomme, *ne peuvent pas* varier tous, et qu'à moins de découvrir quelque moyen de reproduction avant que la variation se fasse, l'unité peut être perdue.

Il serait donc d'une immense importance d'être en mesure de dire avec certitude que l'unité est égale à une certaine longueur d'un poids connu de mercure, ou de plomb, ou de platine, ou de toute autre substance; seulement je n'admets pas que si le plomb, le platine ou le mercure sont jugés les substances les plus propres à cet usage, on se croie obligé de prendre l'unité de longueur et poids ou section de ces métaux comme unité de résistance.

C'est là l'erreur que j'ai toujours voulu mettre en lumière. Personne dans le Comité n'a jamais déprécié la valeur des moyens chimiques de reproduction; au contraire, on a volontiers voté des fonds, et des Commissions ont été annuellement désignés pour cette étude spéciale. Le D[r] Matthiessen s'était opposé au mercure, et, pour soutenir son opinion, il arguait que, jusqu'ici, aucune méthode n'avait pu fixer exactement la valeur de l'unité de mercure, argument parfaitement justifiable, confirmé par les divergences des types publiés, quoique ne concluant rien contre la possibilité d'employer plus tard le mercure. Mais, jusqu'à ce que cette question soit vidée, le Comité a pensé que les types matériels de substances très-diverses, qui conserveraient leur égalité, apporteraient une grande garantie de permanence. Dussent-ils varier, on pourrait toujours revenir aux longueurs et poids de mercure, de plomb, d'alliages d'or et d'argent qui représentent l'unité de l'Association Britannique.

Ainsi, suivant le D[r] Matthiessen, les dix types sont égaux aux fils ou prismes pesant 1 gramme par mètre, et dont les longueurs pour les diverses substances sont :

Plomb....................	0^{m},44307
Alliage d'or et d'argent.......	0,59952
Mercure..................	0,076505

Nous avons donc, comme on l'a dit plus haut, toutes

les garanties que le D[r] Siemens peut avoir pour la permanence de l'unité, et dix types en sus.

Ainsi, pour résumer, la reproduction d'un type, quel qu'il soit, par le mercure ou par tout autre métal, est, aux yeux du Comité, d'une grande importance, à la fois comme garantie additionnelle de permanence et comme sécurité en cas d'altération accidentelle; mais il n'admet pas que, jusqu'à présent, on ait donné des moyens de reproduction par le mercure ou autrement assez certains pour justifier leur adoption définitive, et il ne voit aucun motif pour adopter l'unité de longueur et poids ou section d'une substance quelconque comme unité de résistance électrique (1).

ÉTUDE THÉORIQUE SUR LA FABRICATION DE LA SOUDE PAR LE PROCÉDÉ LEBLANC;

PAR M. J. KOLB,

Docteur ès sciences, Ingénieur civil,
Directeur de la Manufacture de produits chimiques de MM. Kuhlmann et C[ie], à Amiens.

TROISIÈME PARTIE.

COLORATIONS ET FRACTIONNEMENT DES SELS DE SOUDE.

Après avoir étudié comment s'opère la transformation du sulfate de soude en carbonate (2), et de quelle manière ce dernier peut être isolé par l'eau sans altération sensible (3), il semble qu'il ne doit y avoir, sur l'évaporation

(1) Suivent ici quelques pages que le manque d'espace et le désir de ne point prendre part à la polémique nous font retrancher. Là, M. Fleeming Jenkin répond aux attaques directes du D[r] Siemens. D'ailleurs, l'habileté et la science des expérimentateurs anglais, comme celles du savant allemand, sont connues de tout le monde; toute justification est donc superflue.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4[e] série, t. VII, p. 118.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 4[e] série, t. VIII, p. 135.

des lessives et la calcination du sel, aucune recherche intéressante à faire.

Cela serait parfaitement vrai, si le résultat final de l'opération était du carbonate de soude pur; mais en pratique il n'en est pas ainsi. Le carbonate de soude est accompagné dans sa dissolution d'une foule de substances dont j'ai successivement expliqué la présence, et dont je vais maintenant examiner l'influence sur le produit final du travail. Ces substances sont : la soude caustique, le sulfure, le chlorure, le cyanure de sodium; le sulfate et l'hyposulfite de soude; le sulfure de fer, la silice, l'alumine, etc.

La lessive évaporée donne, par une dessiccation convenable, un sel granulé dont la richesse varie, suivant la proportion des matières étrangères, entre 82 et 88 degrés alcalimétriques.

Ce sel, parfaitement blanc quand la série des opérations a été bien menée, présente, en cas contraire, une coloration jaunâtre dont l'intensité peut quelquefois atteindre jusqu'au rouge vif.

On dit généralement que de semblables soudes sont *sulfurées*; nous allons voir qu'il serait plus exact de les appeler *ferrugineuses*.

En examinant la composition des sels de soude commerciaux, il est facile de voir que deux seuls de leurs éléments peuvent être une cause de coloration : les sulfures alcalins et la présence du fer. Je ne parlerai pas des cyanures qui ne m'ont donné à cet égard que des résultats négatifs.

Le monosulfure de sodium chimiquement pur m'a fourni par dessiccation un sel parfaitement blanc. Il peut, il est vrai, jaunir à l'air, soit par suite d'une transformation partielle en polysulfure, soit à cause de la dissolution d'un peu de soufre à l'état naissant dans le monosulfure non altéré; mais cette coloration ne résiste pas à la chaleur, et

une élévation de température suffisante rend au sulfure sa blancheur primitive.

Un échantillon d'un sel de soude, qui présentait une couleur rouge brique intense, m'ayant donné à l'analyse :

(*a*)	NaO, CO^2	43,28
	NaO′, HO	27,74
	NaS′	1,25
	NaCl	20,30
	NaO, SO^3	2,57
	FeS′	0,23
	SiO^2 / Al^2O^3	4,45

j'ai traité ce sel par l'alcool, qui en a enlevé le sulfure de sodium, la soude caustique et une partie du chlorure de sodium. La dissolution alcoolique évaporée a donné par dessiccation un sel (*b*) d'une blancheur parfaite. Ce n'est donc pas au sulfure de sodium pris isolément qu'il faut attribuer la teinte rousse qu'affectent certains sels de soude.

J'en dirai de même pour le sulfure de fer pris seul; car ayant reproduit par des mélanges de matières pures l'échantillon (*a*), dont le sulfure de sodium seul avait été supprimé, j'ai obtenu également par dessiccation un produit (*c*) d'une complète blancheur.

En redissolvant les sels (*b*) et (*c*), mélangeant les dissolutions et évaporant à siccité, le sel obtenu reproduisit d'une manière bien nette la couleur brique de l'échantillon (*a*).

Voici donc établi que cette coloration est due à la présence simultanée du sulfure de fer et de celui de sodium.

Le fer, comme nous l'avons vu précédemment, ne peut exister dans les lessives de soude qu'à l'état de sulfure; j'ai constaté que le sesquioxyde de fer anhydre ou hydraté est complétement insoluble dans des dissolutions faibles ou concentrées de carbonate ou d'hydrate de soude, soit à

chaud, soit à froid. Il est même insoluble dans l'hydrate de soude en fusion.

Le fer métallique et le sulfure de fer bien purs sont également d'une insolubilité parfaite dans les dissolutions sodiques précédentes.

Si maintenant nous faisons intervenir le sulfure de sodium, le fer métallique y reste encore complétement inaltéré, et je suis à cet égard en contradiction avec l'opinion de quelques chimistes (1), dont le fer n'était peut-être pas assez pur.

Le sesquioxyde de fer est, au contraire, immédiatement attaqué; il se forme de la soude caustique, et un sulfure double de fer et de sodium dont je vais m'occuper.

Le sulfure de fer, mis en présence du sulfure de sodium, donne immédiatement le signe d'une modification moléculaire ou constitutive bien tranchée. Il cesse d'être un précipité se déposant nettement et rapidement; la liqueur se colore en vert ou en jaune brun, suivant sa concentration, et une partie du précipité y flotte dans un état de suspension qui peut durer quelquefois des semaines entières. C'est une espèce de gelée d'un vert noirâtre, dont les molécules sont tellement gonflées, qu'elles lui donnent souvent l'apparence d'une dissolution qui traverse les filtres les plus fins.

Il suffit de quelques traces de ce corps pour colorer l'eau en vert; ainsi j'ai obtenu les nuances les plus variées en traitant par l'eau le sel suivant :

NaCl	25,40
NaO, SO^3	4,10
NaO, HO	32,60
NaO, CO^2	35,20
NaS	1,80
FeS	0,32

(1) *Comptes rendus des séances du Congrès scientifique de Milan*, 1845, p. 139.

5 grammes de ce sel, contenant par conséquent $0^{gr},16$ FeS et $0^{gr},90$ NaS, ont donné :

	A FROID.	A LA TEMPÉRATURE 60 DEGRÉS.
Avec 50^{cc} d'eau.....	Liqueur vert-noir trouble et particules solides en suspension.	Liqueur trouble colorée en jaune brun.
Avec 100^{cc} d'eau....	Liqueur vert-noir limpide.	Liqueur jaune-brun limpide.
Avec 1 litre d'eau...	Liqueur limpide vert très-intense.	Liqueur jaune-brun clair.
Avec 2 litres d'eau...	Liqueur vert intense.	Liqueur à peine colorée en jaune brun.
Avec 4 litres d'eau..	Liqueur vert bouteille.	Liqueur sensiblement incolore.
Avec 8 litres d'eau..	Liqueur vert pâle.	Liqueur incolore.
Avec 16 litres d'eau.	Liqueur d'un vert encore sensible.	Liqueur incolore.

Il suffit donc que l'eau contienne quelques millionièmes de son poids de sulfure double de sodium et de fer pour présenter à froid une teinte verte encore sensible.

Voici maintenant quelques faits que j'ai constatés.

La concentration de la liqueur augmente notablement la proportion de sulfure ferrugineux dissous; car il suffit d'étendre d'eau une dissolution concentrée et limpide de ce corps pour qu'elle en laisse immédiatement déposer une partie à l'état de précipité noir insoluble.

L'état de dissolution (apparente ou réelle) est bien plus prononcé à chaud qu'à froid ; car des dissolutions chaudes, limpides et colorées en jaune brun se troublent par refroidissement à l'abri de l'air et laissent lentement déposer un précipité noir.

Le même phénomène de précipitation se produit aussi pour des dissolutions froides vertes ou brunes. Lors même qu'elles sont conservées à l'abri de l'air, elles se décolorent

au bout d'un certain temps, et l'on trouve au fond du vase la matière précipitée.

Ce sulfure double paraît donc fort instable : il se précipite immédiatement avec décoloration de la liqueur dans une eau contenant des sels ammoniacaux (azotate, chlorhydrate) ou du sel marin. Aussi les soudes riches en chlorure de sodium donnent généralement des sels peu colorés.

Si maintenant, au lieu d'étendre les dissolutions, on évapore jusqu'à siccité un mélange de sulfure de sodium et de sulfure de fer, on obtient une masse noire à reflets rouges. Si celle-ci est disséminée dans des sels inertes (carbonate, hydrate, sulfate de soude), elle présente une teinte franchement jaune ou rouge et tellement intense, qu'il suffit de 1 gramme environ de ce produit pour colorer en jaune bien tranché 100 grammes d'un sel de soude parfaitement blanc, et de 5 grammes environ pour communiquer à ce sel de soude une couleur rouge brique ou rouge pourpre intense. On peut suivre des yeux la marche de cette coloration pendant l'évaporation des lessives. Celles-ci, à mesure qu'elles se concentrent, passent du vert au jaune brun, puis au brun rouge. La masse accuse des nuances rouges de plus en plus vives à mesure que l'état pâteux succède à l'état liquide.

L'action de l'air est complétement étrangère à ces phénomènes ; car j'ai pu les reproduire avec les mêmes phases par une évaporation dans une atmosphère d'hydrogène.

Un fait assez remarquable se produit quelquefois lorsque la dessiccation est poussée jusqu'à la fusion de la soude : le sel se décolore et reste à peu près blanc tant qu'on le soustrait à l'humidité, même en présence de l'air parfaitement sec; mais dès que le sel reprend un peu d'humidité, même dans une atmosphère d'hydrogène, il reprend en même temps sa coloration.

Je suppose donc que la dessiccation absolue détruit ou modifie ce sulfure double : toujours est-il que les sels de

soude ferrugineux sortent parfois blancs du four à dessiccation et restent blancs tant qu'ils sont chauds ; mais en se refroidissant, l'humidité atmosphérique a prise sur eux et rétablit la teinte qu'ils présentaient à l'état pâteux.

Lorsque le sel coloré est longtemps exposé à l'air humide, il devient peu à peu vert sale, puis ocreux. Cela tient à ce que les sulfures se transforment à l'air en hyposulfite de soude et sulfate de fer. Ce dernier, décomposé par la soude caustique, donne de l'hydrate de protoxyde de fer, puis de l'hydrate vert d'oxyde magnétique, puis enfin de l'hydrate de sesquioxyde de fer.

La présence des cyanures dans les sels de soude n'influence en aucune façon ces questions de coloration.

Je n'ai pas cherché à déterminer la composition de ce sulfure double, mais j'ai traité du sulfate de protoxyde de fer par un grand excès de sulfure de sodium, puis j'ai débarrassé le précipité de toute matière soluble par des lavages longs et difficiles. Ce précipité, traité ensuite par l'acide sulfurique, m'a donné un mélange de sulfates contenant de 13 à 17 pour 100 de sulfate de soude. Il est donc bien certain qu'une partie du sulfure de sodium a été insolubilisée par le sulfure de fer, et qu'il n'y a pas simplement dissolution du sulfure de fer dans celui de sodium.

Dans la pratique, une petite partie de la soude reste donc à l'état insoluble dans les marcs.

M. E. Kopp (1) a obtenu, par la calcination d'un mélange d'oxyde de fer, de sulfate de soude et de charbon, un composé auquel il assigne la formule

$$Fe^4, Na^3, S^3.$$

Celui-ci, au contact de l'air humide, se transforme ainsi :

$$Fe^4, Na^3, S^3 + 2O + 2CO^2 = 2NaO, CO^2 + Fe^4, Na, S^3.$$

(1) Notice sur un procédé perfectionné de fabrication de la soude artificielle et de l'acide sulfurique (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVIII).

Le composé insoluble Fe^4, Na, S^5 peut s'écrire

$$Fe^4S^2 + NaS.$$

M. Stromeyer (1) admet une composition un peu différente. D'après lui, la calcination simultanée de l'oxyde de fer, du sulfate de soude et du charbon donne un sulfure ainsi composé :

$$Fe^2S^2 + NaS.$$

Celui-ci est décomposé par l'eau, qui lui enlève la moitié du sulfure de sodium

$$2(Fe^2S^2 + NaS) + Aq = NaS + (Fe^4S^4 + NaS).$$

Le sulfure double qui nous occupe aurait alors pour formule

$$4FeS + NaS = Fe^4,\ S^5,\ Na.$$

Ces quelques notions maintenant acquises, résumons-les au point de vue des applications qu'il est utile d'en tirer pour l'industrie.

Toutes les soudes brutes contiennent du peroxyde de fer, que le lessivage transforme en sulfure.

Si la cuite des pains et la lixiviation ont été menées d'une manière parfaite, le liquide ne contiendra pas de sulfure de sodium : le sulfure de fer, par suite de son insolubilité dans la soude caustique et le carbonate de soude, restera dans les marcs, et la lessive sera incolore.

Si, au contraire, la soude brute renferme déjà du sulfure de sodium, ou si un lessivage mal dirigé en crée, le sulfure de fer passe à l'état de sulfure double, peu soluble, il est vrai, dans les lessives faibles qu'il colore en vert, mais beaucoup plus soluble dans les lessives concentrées auxquelles il donne une coloration jaune-brun.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, septembre 1858.

Si l'on vient à les concentrer immédiatement à la sortie de l'appareil lixiviateur, la chaleur ne peut que favoriser la solubilité du sulfure double, et on obtiendra un sel coloré.

Il est bien plus rationnel de profiter de ce que cette solubilité apparente ou suspension à l'état gélatineux n'est que passagère, et d'écarter toutes les influences qui pourraient en prolonger la durée.

Il faudra, pour cela, recevoir les lessives dans des réservoirs vastes et profonds, où l'on se gardera bien de les chauffer ou de les agiter; tandis que le dépôt se fera lentement, l'action de l'air sur la surface du liquide favorisera pour sa part l'oxydation des sulfures.

Le dépôt se fait beaucoup plus rapidement lorsque les lessives sont peu concentrées; il y a donc, pour le manufacturier, un équilibre à établir entre l'avantage d'avoir un dépôt rapide en affaiblissant les lessives, et l'inconvénient des frais supplémentaires de concentration qu'entraîne cette opération.

Ce n'est qu'après avoir facilité la précipitation complète par un séjour assez long dans plusieurs réservoirs successifs, que l'on pourra évaporer par la chaleur sans crainte d'altérer la blancheur du produit.

Ce repos des lessives, pour être efficace, exige quelquefois la durée d'une semaine entière; aussi a-t-on songé à lui substituer des moyens de précipitation plus rapides.

D'après M. F. O. Ward, on se trouve bien en Angleterre de l'aération des lessives, soit en les faisant tomber en pluie fine dans une colonne où circule en sens inverse un courant d'air, soit en injectant l'air au moyen d'une pompe dans un tuyau percé de trous et noyé dans le liquide. Les sulfures s'oxydent rapidement; quelques heures suffisent pour que le dépôt ferrugineux se précipite et que la liqueur se décolore.

On emploie fréquemment aussi le nitrate de soude.

M. Ph. Pauli (1) a fait une fort intéressante étude des réactions qui se forment alors et a constaté que si, dans une lessive sulfurée, on introduit le nitrate de soude lorsque le point d'ébullition varie entre 111 et 115 degrés centigrades, le sulfure sodique s'oxyde tranquillement et l'azotate passe à l'état d'azotite :

$$NaS + 2(AzO^5, NaO) = 2(NaO, AzO^3) + NaO, SO^3.$$

Mais, si l'on ajoute le nitrate lorsque le point d'ébullition de la liqueur est voisin de 120 degrés, il y a dégagement violent d'ammoniaque, et la réaction est représentée par

$$2NaS + NaO, AzO^5 + 4HO = 2(NaO, SO^3) + NaO, HO + AzH^3.$$

Si, enfin, on ajoute le nitrate de soude lorsque le point d'ébullition s'est élevé considérablement au-dessus de 126 degrés, il y a dégagement d'azote presque pur

$$5NaS + 4(NaO, AzO^5) + 4HO$$
$$= 5(NaO, SO^3) + 4(NaO, HO) + 4Az.$$

Il faudra donc, pour oxyder 10 équivalents de sulfure de sodium, 5, 8 ou 20 équivalents de nitrate, suivant la température à laquelle on opère.

Quoi qu'il en soit, l'oxydation par le nitrate de soude transforme le fer en peroxyde qui, disséminé dans la masse du sel, ne lui communique plus aucune teinte sensible; les cyanures sont en même temps détruits.

On a quelquefois recours au chlorure de chaux pour oxyder les sulfures; mais l'emploi de cet agent donne en même temps lieu à une perte de carbonate de soude, qui se transforme en carbonate de chaux.

M. Balard a proposé de séparer le sulfure des sels de soude par un sel de plomb employé avec ménagement.

---

(1) *Manchester Lett. et Philos. Soc.*, janvier 1862.

Prückner (1) recommande l'emploi de l'oxyde noir de cuivre, et Habich (2) indique comme moins coûteux le fer spathique.

Le sulfate de plomb (des chambres) et l'oxyde de cuivre n'ont pas dans leur emploi donné complétement raison à MM. Balard et Prückner; il est probable qu'ils donnent lieu à des composés légèrement solubles dans les lessives.

L'insolubilité du monosulfure de fer dans les lessives de carbonate ou d'hydrate de soude m'a conduit à essayer de transformer par un sel de fer à bas prix (la couperose verte) le sulfure double de fer et de sodium en monosulfure de fer et sulfate de soude.

J'ai traité des lessives fortement ferrugineuses, et par suite très-colorées, par une dissolution de sulfate de fer versée par petites portions. Un abondant précipité se forme à chaque addition et se rassemble très-rapidement au fond du récipient, en même temps que la liqueur tend à devenir de plus en plus incolore. Au moment où la liqueur, complétement décolorée, n'accuse plus trace de sulfure aux réactifs ordinaires, on cesse d'ajouter du sel ferreux; une heure après on peut décanter le liquide devenu limpide et en extraire par évaporation à sec un sel d'une blancheur parfaite.

Ce procédé, d'une grande simplicité, est d'une manœuvre facile et prompte; la seule précaution à prendre est d'éviter un excès de sulfate de fer qui se traduirait par une perte en richesse alcaline.

Cette méthode, appliquée en grand, est plus économique que l'emploi des sels de cuivre ou de plomb; elle me paraît néanmoins plus coûteuse que l'oxydation par le nitrate de soude, qui ne laisse aucun résidu à enlever ou à épuiser.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. VIII.

(2) *Dingler Polyt. Journ.*, t. CXL.

J'ai supposé, dans ce qui précède, que les manufacturiers se contentaient de dessécher leur lessive de soude et d'obtenir un sel unique dont le titre variait suivant la proportion de sulfates, chlorures, etc., contenus dans cette lessive.

Cette méthode est, depuis quelques années, complétement abandonnée, et l'on a recours aujourd'hui à un fractionnement de produits que l'on obtient par la précipitation successive des sels à mesure que le liquide bouillant se trouve sursaturé de l'un ou de l'autre de ceux-ci.

Il semble, au premier abord, que ce fractionnement est fort simple à prévoir; que le carbonate de soude, vu à la proportion élevée dans laquelle il figure, précipitera pur et seul jusqu'à ce que le liquide saturé, soit de chlorure de sodium, soit de sulfate de soude, abandonne ceux-ci.

Finalement il devrait rester un liquide saturé à la fois de soude caustique, de carbonate et de sulfate de soude, de chlorure de sodium, et contenant les petites quantités de silicates, d'aluminates, de sulfures et cyanures que l'on rencontre toujours dans les lessives.

En réalité, deux raisons s'opposent à ce que les choses se passent ainsi.

La première est une question d'entraînement, probablement mécanique, mais qui peut être réduite à une importance médiocre, si l'on a soin de soumettre à un bon égouttage les produits fractionnés. C'est à cette cause d'entraînement que j'attribue la quantité de silicates et d'aluminates qui se trouve sensiblement constante dans chacun des échantillons successifs, ainsi que les faibles proportions de soude caustique qui accompagnent les sels recueillis dès le début de l'opération.

La seconde raison mérite une étude spéciale : elle vient de ce que la présence simultanée de tant d'éléments modifie d'une manière notable leur solubilité respective.

Deux exemples suffiront pour montrer combien la suc-

cession réelle des précipitations diffère de celle à laquelle on se serait attendu.

Une lessive présentant la composition suivante :

NaO,CO^2	51,00
NaO,HO	10,22
$NaCl$	13,01
NaO,SO^3	20,70
Silice, alumine	3,80

a été versée dans un récipient à section sensiblement rectangulaire. Le premier sel s'est précipité lorsque la hauteur du liquide était 40 centimètres. Les autres sels ont été recueillis successivement à des hauteurs indiquées dans le tableau suivant, qui donne en même temps leur composition respective.

COMPOSITION des sels.	HAUTEUR DU LIQUIDE au moment de la prise d'échantillon.									
	40c	38c	35c	30c	25c	20c	15c	10c	5c	2c,5
NaO, CO^2	40,1	40,5	41,2	45,2	57,4	72,6	71,3	67,8	32,5	31,6
NaO, HO	3,5	3,2	3,3	3,3	3,3	5,1	7,0	13,0	9,8	31,0
$NaCl$	6,4	6,5	6,5	6,4	6,7	8,0	9,5	12,5	46,1	26,1
NaO, SO^3	47,8	48,1	47,6	44,0	31,8	12,6	9,7	6,8	4,2	1,8
Silice, alumine.	1,6	1,4	1,5	0,7	0,2	1,4	1,8	2,8	4,0	9,2

On voit donc que la proportion de carbonate de soude, après avoir pris une marche ascendante, redescend vers la fin de l'opération.

La soude caustique va en proportion sans cesse croissante; le sulfate de soude suit une marche inverse, tandis que le sel marin, après être resté assez longtemps constant, monte rapidement pour redescendre à la fin de l'opération.

Une autre lessive ainsi composée :

NaO,CO^2	81,6
NaO,HO	8,2
NaS	0,1
$NaCl$	5,9
NaO,SO^3	4,3
Silice, alumine, fer	1,2

a été traitée de la même manière que la précédente. Les résultats obtenus sont les suivants :

COMPOSITION des sels.	HAUTEUR DU LIQUIDE au moment de la prise d'échantillon.						
	27c	24c	20c	15c	10c	5c	2c,5
NaO,CO^2	88,2	90,4	88,8	95,2	71,3	67,1	43,3
NaO,HO	2,9	4,0	5,7	8,0	10,6	14,3	27,7
NaS	traces	traces	traces	traces	0,01	0,35	1,3
$NaCl$	2,8	2,6	2,7	4,3	6,4	9,3	20,3
NaO, SO^3	1,4	1,5	1,4	2,5	9,8	6,8	2,6
Silice, alumine.	4,2	0,9	0,8	0,6	1,2	1,1	4,6
FeS	traces	traces	traces	traces	0,005	0,1	0,2

Le carbonate de soude se comporte comme précédemment, ainsi que la soude caustique et le sel marin. Quant au sulfate de soude, après être resté quelque temps stationnaire, il monte rapidement pour retomber vers la fin du travail.

Ces deux exemples suffisent pour montrer qu'il y a révolution complète dans la solubilité d'un sel lorsqu'il est en présence de plusieurs autres sels en dissolution.

Pour me rendre compte de ce qui se passe dans le cas des lessives de soude, j'ai soumis à la précipitation par ébullition des mélanges salins formés des principaux éléments de la lessive pris deux par deux.

Une lessive contenant un mélange de

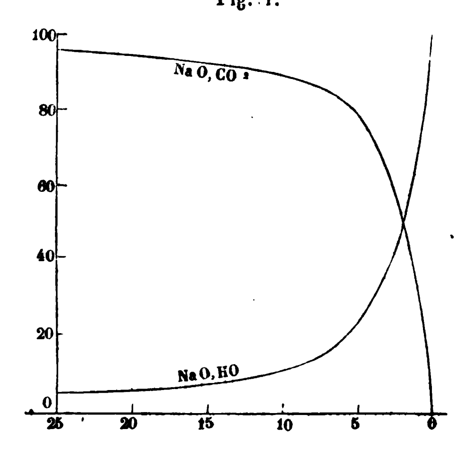
NaO,CO^2............	67,4
NaO,HO.............	32,3

a été, comme les précédentes, versée dans le même récipient et a donné, par sursaturation, la série d'échantillons suivants :

COMPOSITION des sels.	HAUTEUR DU LIQUIDE au moment de la prise d'échantillon.					
	25c	20c	15c	10c	5c	2c,5
NaO,CO^2..	96,2	96,1	94,6	90,8	77,8	60,0
NaO,HO. .	3,4	4,4	5,1	8,9	22,5	39,3

La précipitation de ce mélange donne donc une série

Fig. 1.



d'échantillons où la soude caustique reste longtemps en proportion très-faible, puis croît ensuite avec une grande rapidité.

Le système de courbes ci-joint (*fig.* 1) montre la marche de cette précipitation. La quantité de sels en centièmes est portée en ordonnée, la décroissance de hauteur du liquide est mise en abscisse.

Une autre lessive contenant un mélange de

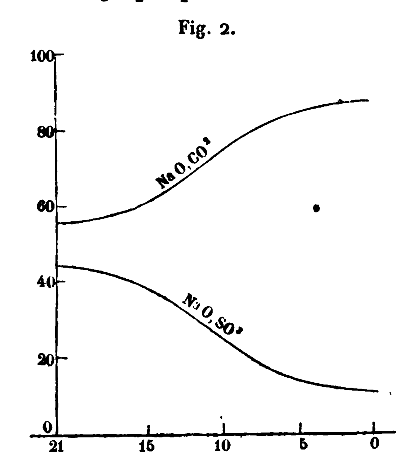
NaO,CO^2	74,7
NaO,SO^3	24,8

soumise au même traitement, a donné :

COMPOSITION des sels.	HAUTEUR DU LIQUIDE au moment de la prise d'échantillon.				
	21c	15c	10c	5c	2c,5
NaO,CO^2..........	54,1	60,4	75,7	85,6	85,8
NaO,SO^3..........	45,1	39,1	23,6	14,7	13,6

La *fig.* 2 traduit graphiquement ces résultats.

Fig. 2.



On peut donc dire que la précipitation par sursaturation

d'un mélange de carbonate et de sulfate de soude donne une série de sels dont la richesse alcaline va successivement croissant, ou, ce qui revient au même, dont la teneur en sulfate de soude va toujours diminuant.

Néanmoins, la tendance des courbes vers l'horizontale indique que le dernier sel recueilli ne serait pas du carbonate de soude pur, et que le sulfate de soude est encore, dans une certaine proportion, soluble dans une lessive aussi riche et aussi concentrée que possible de carbonate de soude.

Voici maintenant ce que donne une lessive composée de

NaO,HO............. 36,5
NaO,SO^3............. 63,0

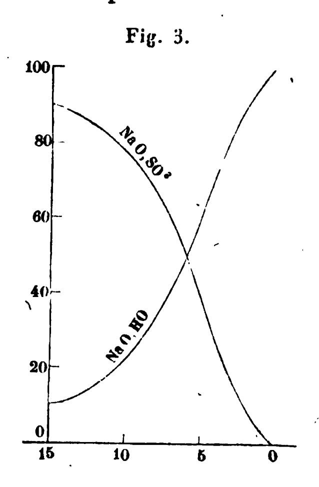
COMPOSITION des sels.	HAUTEUR DU LIQUIDE au moment de la prise d'échantillon.				
	15c	12c	9c	5c	2,5
NaO,HO..........	9,4	13,9	24,5	58,0	85,5
NaO,SO^3..........	90,5	85,0	75,2	41,1	13,3

La forme de la courbe (*fig.* 3) indique qu'en présence de la soude caustique, l'insolubilité du sulfate de soude est bien plus grande qu'en présence du carbonate de soude; car ici les ordonnées du sulfate de soude tendent visiblement vers zéro. Il arrive donc un moment où la lessive de soude caustique ne contient plus de sulfate de soude.

L'expérience m'a confirmé que si l'on réunit les trois éléments, carbonate, sulfate et hydrate de soude, les premiers produits de l'opération sont composés comme si le carbonate seul agissait sur la solubilité du sulfate, et les derniers

produits ne paraissent influencés que par l'hydrate de soude. Ce résultat était facile à prévoir.

Fig. 3.



Le sel marin, en présence de la soude caustique ou du carbonate de soude, donne des résultats tout à fait opposés à ceux que fournit le sulfate de soude.

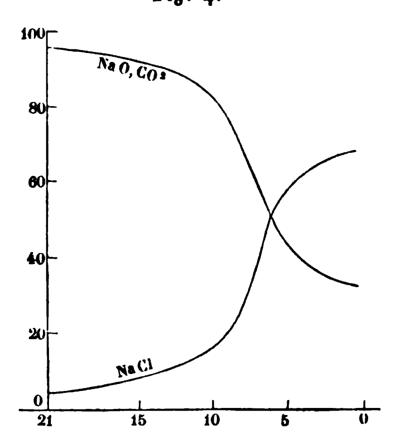
Ainsi, une lessive composée de

NaO,CO^2............	73,6
NaCl................	26,1

a donné le tableau et les courbes (*fig.* 4) qui suivent :

COMPOSITION des sels.	HAUTEUR DU LIQUIDE au moment de la prise d'échantillon.				
	21c	15c	10c	5c	2c,5
NaO,CO^2..........	97,2	93,1	84,9	42,2	34,2
NaCl.............	2,5	7,2	14,2	57,5	66,0

Fig. 4.



La richesse alcaline va donc sans cesse en décroissant, d'abord lentement, puis assez brusquement vers le milieu de l'opération, et tend, vers la fin de celle-ci, à rester sensiblement constante.

Une autre lessive contenant

NaO, HO.............	53,8
NaCl..................	45,7

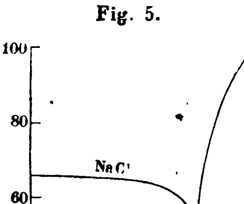
a fourni les résultats suivants :

COMPOSITION des sels.	HAUTEUR DU LIQUIDE au moment de la prise d'échantillon.				
	15c	11c	8c	5c	2c,5
NaO, HO..........	34,3	33,2	33,1	39,9	84,3
NaCl................	65,2	65,7	65,0	58,2	14,7

qui, traduits par les courbes (*fig.* 5), indiquent que le sel

marin précipite assez longtemps d'une manière uniforme, puis que cette précipitation décroît brusquement et tend vers zéro, tandis que la richesse alcaline, après être restée longtemps stationnaire, croît très-rapidement et devient *maxima* à la fin de l'opération.

Fig. 5.



Si l'on réunit le sel marin, le carbonate et l'hydrate de soude dans une même lessive, on trouve que, sous l'influence du carbonate, les premiers produits ont une teneur en sel marin successivement croissante, puisqu'à la fin de l'opération, la soude caustique agissant à son tour, la proportion de sel marin décroît avec rapidité jusqu'à s'annuler, autrement dit, la richesse alcaline va d'abord diminuant, puis remonte très-brusquement lorsqu'on arrive aux derniers produits.

Si maintenant on compose une lessive de sulfate de soude et de sel marin, soit

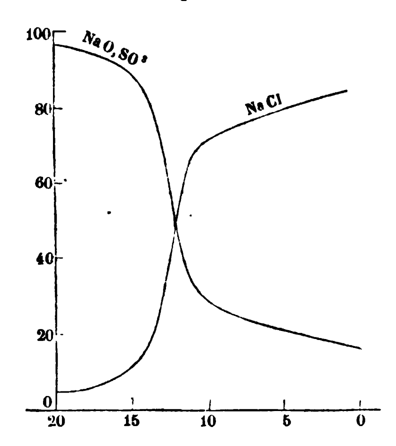
NaO,SO^3............	39,2
NaCl................	60,3

le mode de précipitation, loin de contrarier les effets pro-

duits par le carbonate ou l'hydrate de soude, donne des résultats de même nature, c'est-à-dire que, comme l'indiquent le tableau suivant et la *fig.* 6, les premiers sels recueillis sont du sulfate de soude sensiblement pur, et les derniers consistent presque exclusivement en sel marin.

COMPOSITION des sels.	HAUTEUR DU LIQUIDE au moment de la prise d'échantillon.				
	20c	15c	10c	5c	2c,5
NaO,SO^3..........	96,4	89,1	27,7	20,3	17,6
Na, Cl.............	4,0	10,2	72,4	79,1	81,5

Fig. 6.



Je ne me suis pas occupé spécialement de la précipitation des sulfures, hyposulfites, silicates, cyanures, etc., qui se trouvent toujours en proportion très-faible dans les lessives; j'ai seulement constaté qu'ils viennent s'agglomé-

rer dans les derniers sels recueillis, c'est-à-dire dans les plus riches en soude caustique.

La coloration ferrugineuse ne se manifeste alors dans les sels que lorsque la soude caustique commence à y prendre des proportions importantes.

En résumé, l'étude de ces mélanges de sels me conduit à ces conclusions :

Le sulfate de soude, en présence de carbonate de soude, de sel marin et de soude caustique, tend à se précipiter le premier, et d'autant plus rapidement que les lessives sont plus caustiques.

Le sel marin reste dans la liqueur jusque vers la fin de l'opération, où sa précipitation suit alors une marche ascendante jusqu'au moment où la soude caustique l'a complétement expulsé du liquide.

L'hydrate de soude s'accumule dans les lessives et en élimine successivement tous les autres sels précités.

La précipitation du carbonate de soude, influencée d'abord par le sulfate de soude, suit une marche ascendante qui peut rester assez longtemps stationnaire si le sulfate de soude est en très-faible proportion, et qui redescend rapidement lorsque le sel marin et la soude caustique agissent à leur tour sur lui.

Si donc les soudes ont été préparées avec des sulfates exempts de sel marin, les premiers sels recueillis seront les plus faibles en titre alcalimétrique : ils le seront d'autant plus que la lessive sera plus caustique, et le degré alcalimétrique ira sans cesse en croissant.

Si, au contraire, une décomposition défectueuse du sel marin a laissé une notable proportion de celui-ci dans le sulfate et par suite dans les lessives, les sels les plus élevés en titre seront obtenus les premiers, et il y aura décrois-

sance jusqu'au moment où la soude caustique relèvera finalement la richesse alcaline.

Si, enfin, la lessive est à la fois riche en sulfate et en chlorure, le titre alcalimétrique, d'abord très-faible, ira en s'élevant par l'élimination du sulfate de soude; il restera un instant stationnaire, puis s'abaissera sous l'influence du sel marin.

Si la lessive est très-caustique, le titre pourra se relever finalement lorsque l'hydrate de soude accumulé dans les derniers produits aura chassé le sel marin du liquide.

SUR LA DISPERSION DE LA LUMIÈRE;

PAR M. ÉMILE MATHIEU.

Je me propose de reproduire ici des formules auxquelles je suis arrivé dans un Mémoire *sur la dispersion de la lumière*, dont un extrait se trouve dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 28 novembre 1864, et qui a été publié cette année en son entier dans le *Journal de M. Liouville*.

Mais avant de reproduire ces formules, je crois utile de donner quelques explications théoriques sur le phénomène de la dispersion, et de mieux faire comprendre, par une comparaison, quelles sont les considérations qui m'ont guidé.

En Astronomie, les lois de Képler ont été d'abord observées; de ces trois lois résulterait que les planètes sont sollicitées par une force unique, dirigée vers le centre du Soleil, et qui varie en raison inverse du carré de la distance. Ces lois de Képler ne sont pas rigoureusement exactes, mais si on se reporte au principe qui en a été déduit, et qu'on le généralise en l'étendant à deux corps quelconques, on peut calculer les perturbations provenant de

l'action des planètes entre elles, et l'observation constate tous les jours avec plus de certitude la vérité du principe généralisé.

Ce que nous venons de rappeler est si connu, qu'il n'est cité que pour faciliter à nous-même la comparaison que nous voulons faire.

Maintenant, imaginons dans un cristal transparent, qui n'appartient pas au système cubique, un ébranlement de l'éther circonscrit dans un espace excessivement petit : le mouvement se propagera sur deux nappes; l'ensemble de ces deux nappes constitue une surface du quatrième degré, qui a été donnée par Fresnel; la vibration sur chaque nappe est située dans l'onde et parallèle au plan de polarisation, lequel peut être défini comme il suit :

Soit O le centre de la surface de l'onde, A un point de cette surface; menons le plan tangent en A, et sur ce plan abaissons du point O une perpendiculaire OB : le plan mené par OB perpendiculairement au plan du triangle AOB est le plan de polarisation. Quant à la vibration au point A, elle est perpendiculaire au plan AOB.

L'onde de Fresnel correspond à l'ellipse des lois de Képler, et ces deux autres faits que la vibration est située dans l'onde, et qu'elle est parallèle au plan de polarisation, achèvent de déterminer la nature du mouvement vibratoire, tout comme les deux autres lois de Képler achèvent de déterminer le mouvement approché de la planète. Quand le cristal n'a qu'un axe, l'onde de Fresnel se réduit aux deux ondes d'Huyghens, qui sont une sphère et un ellipsoïde de révolution deux fois tangents sur l'axe.

Or, si, s'appuyant sur la théorie de l'élasticité des corps solides, telle qu'elle est faite aujourd'hui, on suppose un mouvement qui se propage dans un corps solide, sans aucun changement de sa densité, on trouve que cette propagation s'effectue précisément suivant les lois citées ; c'est-

à-dire que l'onde qui se propage est l'onde de Fresnel, et que la vibration est située dans l'onde et parallèle au plan de polarisation. Ce principe de l'incompressibilité de l'éther correspond au principe de Newton sur la gravitation.

Mais l'expérience prouve que les lois précédentes ne peuvent avoir lieu en toute rigueur, et d'abord il n'est pas rigoureusement exact que l'ébranlement supposé de l'éther se propage sur une seule onde à deux nappes, du moins si l'on admet que par cet ébranlement il ne se produit pas de la lumière simple, mais la superposition d'un nombre infini ou excessivement grand de lumières simples de différentes couleurs, ou, ce qui est la même chose, correspondantes à différentes durées de la vibration. Le mouvement se propagera pour une même direction avec une vitesse légèrement variable d'une couleur à l'autre, et il se produira un nombre excessivement grand d'ondes très-rapprochées de l'onde de Fresnel, lesquelles correspondront chacune à chaque couleur. Si nous divisons les couleurs en les sept classes : rouge, orangé, jaune, vert, bleu, indigo, violet, les ondes de ces couleurs se succéderont sur chaque nappe dans cet ordre, le rouge étant le plus éloigné, le violet le plus rapproché du centre d'ébranlement.

Cette différence de vitesse de propagation des ondes de diverses couleurs, qui n'a pas son analogue dans l'acoustique, provient de ce que la distance d'une molécule d'éther aux plus voisines est comparable à la longueur d'ondulation.

Ce fait qui produit la dispersion doit nécessairement troubler les lois que l'on obtient en supposant que tout mouvement dans l'éther se propage sans aucun changement de sa densité, la dispersion étant négligée. Comment faire maintenant pour calculer cette différence de vitesse de propagation?

Quand on a reconnu en Astronomie que le principe de la

gravitation pouvait rendre compte de la partie la plus importante du mouvement des planètes, je veux dire des lois de Képler, on n'a pu affirmer de prime abord que ce principe pourrait également rendre compte des perturbations; le calcul joint à l'observation pouvait seul vérifier cette induction.

De même dans la théorie de la lumière, admettant que la supposition de l'incompressibilité de l'éther soit capable de rendre compte de la partie principale du phénomène de la propagation de la lumière dans un cristal, on peut non affirmer, mais espérer que ce principe puisse permettre de calculer la perturbation. Dans mon travail sur la dispersion de la lumière, je me suis précisément proposé de calculer cet écart des premières lois admises, en admettant que la loi de l'incompressibilité de l'éther soit tellement exacte, qu'elle puisse servir à calculer même la dispersion. C'est maintenant à l'expérience d'essayer de vérifier mes formules et de reconnaître par là si cette induction est vraie.

Pour simplifier l'exposition précédente, nous avons considéré seulement la propagation de la lumière dans l'intérieur d'un cristal supposé indéfini, et nous n'avons pas encore dit comment, un rayon incident rencontrant la face d'un cristal, on pourra déterminer la position des deux rayons réfractés.

Si un rayon de lumière blanche est reçu sur cette face, il se divisera en pénétrant dans le cristal en deux rayons; en y regardant de plus près, on voit que l'on n'a pas deux rayons, mais deux faisceaux de rayons, les rayons simples s'étant séparés à cause de leur inégale vitesse de propagation, et c'est en cela que consiste précisément la dispersion.

On n'a plus rigoureusement pour la surface d'onde correspondante à une certaine couleur L la surface donnée par Fresnel, mais une surface qui en est très-rapprochée,

et cette dernière surface servira à déterminer la position des rayons réfractés de la couleur L, d'après un principe d'Huyghens, absolument de la même manière que la surface de l'onde est en général employée à trouver la double réfraction d'un rayon incident de lumière blanche, dont on néglige la dispersion.

Ayant fait ainsi comprendre quels sont les principes qui nous ont servi, nous allons maintenant donner les formules auxquelles nous sommes arrivé pour les cristaux uniaxes. Pour ces cristaux, les formules deviennent beaucoup plus simples, et ils renferment le spath d'Islande sur lequel les observations sont les moins difficiles et les plus concluantes.

Pour les cristaux à un seul axe, l'onde de Fresnel se transforme en les deux ondes d'Huyghens, qui sont une sphère et un ellipsoïde de révolution tangents aux sommets situés sur l'axe de révolution, et si on tient compte de la dispersion, les deux ondes ne sont plus rigoureusement une sphère et un ellipsoïde. Or il résulte de ma théorie qu'avec toute la précision qu'exige l'étude de la dispersion, les deux ondes sont encore tangentes sur l'axe; ainsi les deux vitesses de propagation d'un rayon simple suivant l'axe seraient rigoureusement égales.

Je suppose d'abord qu'on prenne une face réfringente d'un cristal contenant l'axe et un rayon incident simple ayant dans l'air une certaine longueur d'ondulation λ_0, dans un plan perpendiculaire à l'axe; en désignant par n et n' les indices de réfraction des rayons ordinaire et extraordinaire, on aura les formules

$$\frac{1}{n^4} - \frac{\alpha^2}{n^2} + \frac{E}{\lambda_0^2} = 0, \quad \frac{1}{n'^4} - \frac{\beta^2}{n'^2} + \frac{F}{\lambda_0^2} = 0.$$

La vérification expérimentale de ces formules, faite sur divers rayons, détermine les quatre constantes, α, E, β, F; des expériences de ce genre ont été faites par M. Rudberg.

Quand ces coefficients sont connus, l'expérience n'en a plus que deux autres à déterminer.

Je suppose ensuite une face perpendiculaire à l'axe. Imaginons que l'on fasse arriver un rayon incident simple sous une incidence i, et qu'on observe d'abord le rayon ordinaire, enfin qu'on puisse déterminer avec toute la précision nécessaire l'angle i et l'angle φ du rayon ordinaire avec l'axe du cristal.

Alors je pose $\frac{\sin i}{\sin \varphi} = n$; n est une quantité connue, et j'écris les équations

$$\text{(L)} \qquad \frac{\tau}{n} = \varepsilon \frac{\cos \varphi}{\sin i},$$

$$\text{(M)} \qquad \frac{\alpha^2 \varepsilon}{n^2} = \frac{E - G}{\lambda_0^2} \sin \varphi \cos \varphi,$$

$$\text{(P)} \quad \frac{1}{n^4} - \frac{\alpha^2}{n^2} + \frac{2\tau}{n}\left(\frac{2}{n^3} - \frac{\alpha^2}{n}\right) + (E \sin^2 \varphi + G \cos^2 \varphi)\frac{1}{\lambda_0^2} = 0;$$

α, E sont deux coefficients qui ont été déterminés par les expériences citées ci-dessus; i, φ, et par suite n, sont des quantités que je suppose connues par l'expérience actuelle, et les trois équations (L), (M), (P) permettront de calculer les deux auxiliaires τ, ε et le coefficient G, qui n'entrent qu'au premier degré.

Tous les coefficients des formules relatives au rayon ordinaire sont alors calculés, et de nouvelles expériences serviront ensuite à vérifier leur exactitude.

Ainsi, supposons une nouvelle expérience qui ait déterminé un autre angle d'incidence i, et l'angle φ correspondant de réfraction; $n = \frac{\sin i}{\sin \varphi}$ s'en déduira et les deux équations (L) et (M) détermineront τ et ε, qui devront satisfaire à l'équation (P).

Il reste à déterminer un dernier coefficient H par l'étude du rayon extraordinaire. Je suppose encore que la face du

spath d'Islande soit perpendiculaire à l'axe, qu'on reçoive sur cette face un rayon simple sous une incidence i, et qu'on puisse déterminer avec toute la précision voulue l'angle i et l'angle φ' du rayon extraordinaire avec l'axe du cristal.

Les trois équations auxquelles je suis arrivé dans mon Mémoire, pour déterminer la position du rayon réfracté extraordinaire, sont les suivantes :

$$(\alpha)\quad \left\{\begin{array}{l}\left(\frac{\omega'}{\omega_0}\right)^4 - (\beta^2\sin^2\chi' + \alpha^2\cos^2\chi')\left(\frac{\omega'}{\omega}\right)^2 \\ \qquad + (\mathrm{F}\sin^4\chi' + 2\mathrm{H}\sin^2\chi'\cos^2\chi' + \mathrm{G}\cos^4\chi')\frac{1}{\lambda_0^2} = 0,\end{array}\right.$$

$$(\delta\qquad \frac{\omega'}{\omega_0} = \frac{\sin\chi'}{\sin i},$$

$$(\gamma)\qquad \operatorname{tang}\varphi' = \operatorname{tang}\chi'\frac{\beta^2 - 2(\mathrm{F}\sin^2\chi' + \mathrm{H}\cos^2\chi')\frac{\omega_0^2}{\omega'^2\lambda_0^2}}{\alpha^2 - 2(\mathrm{H}\sin^2\chi' + \mathrm{G}\cos^2\chi')\frac{\omega_0^2}{\omega'^2\lambda_0^2}}.$$

Posons $\frac{\omega'}{\omega_0} = \mathrm{N}$, et, dans les termes très-petits, remplaçons χ' par φ', les équations (δ), (γ) et (α) deviendront

$$\mathrm{N} = \frac{\sin\chi'}{\sin i},$$

$$\operatorname{tang}\varphi'\left[\alpha^2 - 2(\mathrm{H}\sin^2\varphi' + \mathrm{G}\cos^2\varphi')\frac{1}{\mathrm{N}^2\lambda_0^2}\right]$$
$$= \operatorname{tang}\chi'\left[\beta^2 - 2(\mathrm{F}\sin^2\varphi' + \mathrm{H}\cos^2\varphi')\frac{1}{\mathrm{N}^2\lambda_0^2}\right],$$

$$\mathrm{N}^4 - (\beta^2\sin^2\chi' + \alpha^2\cos^2\chi')\mathrm{N}^2$$
$$+ (\mathrm{F}\sin^4\varphi' + 2\mathrm{H}\sin^2\varphi'\cos^2\varphi' + \mathrm{G}\cos^4\varphi')\frac{1}{\lambda_0^2} = 0.$$

Éliminons N entre ces trois équations; en portant d'abord sa valeur tirée de la première dans la seconde, nous obtenons

$$\alpha^2\operatorname{tang}\varphi' - \beta^2\operatorname{tang}\chi' - 2(\mathrm{H}\sin^2\varphi' + \mathrm{G}\cos^2\varphi')\frac{\operatorname{tang}\varphi'\sin^2 i}{\lambda_0^2\sin^2\chi'}$$
$$+ 2(\mathrm{F}\sin^2\varphi' + \mathrm{H}\cos^2\varphi')\frac{\sin^2 i}{\lambda_0^2\sin\chi'\cos\chi'} = 0.$$

Comme le troisième et le quatrième terme sont très-petits, on peut, sans erreur sensible, y remplacer χ' par φ', et il en résulte

$$\alpha^2 \operatorname{tang}\varphi' - \beta^2 \operatorname{tang}\chi' + 2(F\sin^2\varphi' - G\cos^2\varphi')\frac{\sin^2 i}{\lambda_0^2 \sin\varphi'\cos\varphi'}$$
$$+ \frac{2H}{\lambda_0^2}(\cos^2\varphi' - \sin^2\varphi')\frac{\sin^2 i}{\sin\varphi'\cos\varphi'} = 0,$$

d'où l'on tire

$$(b)\quad \left\{ \begin{aligned} \frac{2H}{\lambda_0^2} &= \frac{(\beta^2 \operatorname{tang}\chi' - \alpha^2 \operatorname{tang}\varphi')\sin 2\varphi'}{2\cos 2\varphi' \sin^2 i} \\ &\quad - 2\left[\frac{F}{\lambda_0^2}\sin^2\varphi' - \frac{G}{\lambda_0^2}\cos^2\varphi'\right]\frac{1}{\cos 2\varphi'}. \end{aligned} \right.$$

En remplaçant, dans la troisième équation ci-dessus, N par sa valeur et $\frac{2H}{\lambda_0^2}$ par la valeur précédente, on a

$$0 = \frac{\sin^4\chi'}{\sin^4 i} + (\alpha^2 - \beta^2)\frac{\sin^4\chi'}{\sin^2 i} - \alpha^2\frac{\sin^2\chi'}{\sin^2 i}$$
$$+ (F\sin^4\varphi' + G\cos^4\varphi')\frac{1}{\lambda_0^2} + \frac{(\beta^2 \operatorname{tang}\chi' - \alpha^2 \operatorname{tang}\varphi')\sin^3 2\varphi'}{8\cos 2\varphi' \sin^2 i}$$
$$- 2\left[\frac{F}{\lambda_0^2}\sin^2\varphi' - \frac{G}{\lambda_0^2}\cos^2\varphi'\right]\frac{\sin^2\varphi'\cos^2\varphi'}{\cos 2\varphi'}$$

ou

$$0 = \frac{1 + (\alpha^2 - \beta^2)\sin^2 i}{\sin^4 i}\sin^4\chi' - \frac{\alpha^2}{\sin^2 i}\sin^2\chi'$$
$$+ \frac{\beta^2 \sin^3 2\varphi'}{8\cos 2\varphi' \sin^2 i}\operatorname{tang}\chi' - \frac{\alpha^2 \operatorname{tang}\varphi' \sin^3 2\varphi'}{8\cos 2\varphi' \sin^2 i}$$
$$- \frac{F}{\lambda_0^2}\frac{\sin^4\varphi'}{\cos 2\varphi'} + \frac{G}{\lambda_0^2}\frac{\cos^4\varphi'}{\cos 2\varphi'}.$$

Enfin, remplaçons $\sin^2\chi'$ par $\frac{\operatorname{tang}^2\chi'}{1 + \operatorname{tang}^2\chi'}$, et nous aurons

$$(a)\quad \left\{ \begin{aligned} 0 &= \frac{1 + (\alpha^2 - \beta^2)\sin^2 i}{\sin^4 i}\operatorname{tang}^4\chi' - \frac{\alpha^2}{\sin^2 i}(\operatorname{tang}^2\chi' + \operatorname{tang}^4\chi') \\ &\quad + \frac{\beta^2 \sin^3 2\varphi'}{8\cos 2\varphi' \sin^2 i}\operatorname{tang}\chi'(1 + 2\operatorname{tang}^2\chi' + \operatorname{tang}^4\chi') \\ &\quad + \left[-\frac{\alpha^2 \operatorname{tang}\varphi' \sin^3 2\varphi'}{8\cos 2\varphi' \sin^2 i} + \frac{G\cos^4\varphi' - F\sin^4\varphi'}{\lambda_0^2 \cos 2\varphi'}\right] \\ &\quad \times (1 + 2\operatorname{tang}^2\chi' + \operatorname{tang}^4\chi'). \end{aligned} \right.$$

Le calcul du rayon extraordinaire s'effectuera au moyen des formules (a) et (b). La première de ces deux équations, qui est du cinquième degré par rapport à tang χ', ne contiendra que χ' d'inconnue, et permettra de la déterminer; la valeur de χ' à adopter ne différera pas beaucoup de φ'; enfin, en portant la valeur de tang χ' dans la seconde équation, on aura H.

De nouvelles expériences sur un rayon simple de même couleur ou de couleur différente donneront de nouvelles valeurs de χ', mais la même valeur de H, si mes formules sont vraies.

ÉTUDE SUR LES DENSITÉS DE L'ACIDE AZOTIQUE;

Par M. J. KOLB,

Docteur ès sciences, Ingénieur civil.

Il existe dans l'étude des propriétés de l'acide azotique un point fort négligé jusqu'ici, malgré son importance pour les chimistes, et surtout pour les manufacturiers : c'est la détermination exacte de la densité de cet acide plus ou moins dilué.

Tous les Traités de Chimie reproduisent un tableau de densités déterminées par Thenard; mais les chiffres en sont fort clair-semés. De plus, si on les met sous une forme graphique, l'aspect seul de la courbe qu'ils fournissent autorise à mettre en doute l'exactitude des résultats obtenus par l'illustre savant à une époque où les procédés densimétriques laissaient beaucoup à désirer. M. Payen, dans son *Précis de Chimie industrielle*, donne, sans en indiquer l'auteur, quelques chiffres qui diffèrent sensiblement des précédents; mais ils sont fort peu nombreux, et donnent également à la fonction continue qui les relie une forme trop bizarre pour être rationnelle.

J'adresserai le même reproche à divers tableaux dont se servent les industriels, et dont les nombres paraissent basés sur des expérimentations aréométriques, sans qu'il y soit fait mention de la question de température.

Dans cette étude j'ai cherché à mettre fin à l'incertitude que laisse le désaccord de toutes ces données, et j'ai apporté le plus grand soin à entourer mes expériences des plus minutieuses précautions.

L'acide azotique a d'abord été débarrassé, par les azotates de baryte et d'argent, puis par des distillations fractionnées, des matières étrangères qu'il contient ordinairement. Le départ complet de l'acide hypoazotique donne quelques difficultés lorsque l'acide est très-concentré ; on y arrive néanmoins par des distillations fractionnées dans un appareil placé à l'abri de la lumière, et traversé par un courant d'acide carbonique.

Il est essentiel de chasser complétement l'acide hypoazotique, car sa présence dénature totalement les résultats trouvés. Ainsi, j'ai constaté que l'acide azotique monohydraté, lorsqu'il est exempt d'acide hypoazotique, a pour densité 1,559 à la température zéro, tandis que le même acide, chargé de vapeurs rutilantes, a pour poids spécifique 1,570 à la même température.

Pour déterminer les densités réelles à 0 degré et à 15 degrés de divers échantillons d'acide azotique plus ou moins dilué, je me suis servi de flacons de Regnault de 50 centimètres cubes environ de capacité, et d'une balance de grande précision. La méthode que j'ai employée ramène au vide toutes les pesées : elle est indiquée dans tous les Traités complets de Physique.

La plupart des échantillons ont été soumis trois fois à cet essai ; les différences des résultats obtenus n'ont jamais porté que sur la quatrième décimale du chiffre de la densité. Pour déterminer la composition de l'acide en même temps que son poids spécifique, j'ai employé le procédé suivant.

Le flacon à densité avait été construit de telle sorte que, tout en gardant la précision qui le caractérise, il pouvait néanmoins être vidé et rincé avec facilité.

Une fois la détermination de la densité terminée, le flacon était vidé dans un vase de grande capacité. Toutes les eaux de lavage y étaient versées, et le tout était additionné d'une certaine quantité d'eau distillée. Ce liquide était neutralisé par un poids connu de carbonate de chaux pur et sec dont l'excès était ensuite séparé, puis pesé. La différence de poids du carbonate de chaux donnait par calcul le poids d'acide azotique anhydre ou monohydraté contenu dans le flacon à densité. Dans le tableau suivant, j'ai marqué d'un astérisque les chiffres que j'ai obtenus expérimentalement; les autres en ont été déduits par interpolation.

J'ai déduit par calcul la série des contractions à la température zéro correspondant à ces densités. Le maximum de contraction correspond exactement à un mélange qui a pour composition $AzO^5 + 7HO$.

Ce fait d'un maximum de contraction correspondant exactement à un mélange en proportions définies n'est pas un effet du hasard; je l'ai déjà signalé pour les mélanges d'acide sulfurique et d'eau; d'un autre côté, M. Ruau l'a constaté pour les mélanges d'alcool et d'eau.

Les densités et les contractions indiquées par le tableau suivant donnent des courbes continues très-nettes.

Il résulte de ces déterminations que le coefficient de dilatation de l'acide azotique est assez élevé. Ainsi, pour l'acide azotique monohydraté, le coefficient moyen de dilatation entre o degré et 15 degrés est $\alpha = 0{,}001263$, c'est-à-dire environ trois fois plus fort que celui de l'eau.

J'ai dressé, pour les évaluations industrielles, c'est-à-dire aréométriques, un second tableau pour les températures zéro et 15 degrés. Il sera toujours facile aux manufacturiers de ramener sensiblement à ces températures les échan-

tillons d'acides à essayer. Par suite de la grande dilatabilité de ce produit, il serait imprudent de ne tenir aucun compte de la température. On s'exposerait à des erreurs qui pourraient atteindre jusqu'à 3 degrés aréométriques, si l'on soumettait indifféremment au pèse-acide un même échantillon d'acide nitrique concentré, soit pendant les chaleurs de l'été, soit pendant les froids de l'hiver.

Tableau des densités de l'acide azotique.

100 PARTIES CONTIENNENT		DENSITÉ		CONTRACTION à 0°.
AzO^5, HO.	Az, O^5.	à 0°.	à 15°.	
100,00	85,71	1,559	1,530	0,0000
99,84*	85,57	1,559*	1,530*	0,0004
99,72*	85,47	1,558*	1,530*	0,0010
99,52*	85,30	1,557*	1,529*	0,0014
97,89*	83,90	1,551*	1,523*	0,0065
97,00	83,14	1,548	1,520	0,0090
96,00	82,28	1,544	1,516	0,0120
95,27*	81,66	1,542*	1,514*	0,0142
94,00	80,57	1,537	1,509	0,0182
93,01*	79,72	1,533*	1,506*	0,0208
92,00	78,85	1,529	1,503	0,0242
91,00	78,00	1,526	1,499	0,0272
90,00	77,15	1,522	1,495	0,0301
89,56*	76,77	1,521*	1,494*	0,0315
88,00	75,43	1,514	1,488	0,0354
87,45*	74,95	1,513*	1,486*	0,0369
86,17*	73,86	1,507*	1,482	0,0404
85,00	72,86	1,503	1,478	0,0433
84,00	72,00	1,499	1,474	0,0459
83,00	71,14	1,495	1,470	0,0485
82,00	70,28	1,492	1,467	0,0508
80,96*	69,39	1,488*	1,463*	0,0531
80,00	68,57	1,484	1,460	0,0556
79,00	67,71	1,481	1,456	0,0580
77,66	66,56	1,476	1,451	0,0610
76,00	65,14	1,469	1,445	0,0643
75,00	64,28	1,465	1,442	0,0666
74,01*	63,44	1,462*	1,438*	0,0688
73,00	62,57	1,457	1,435	0,0708

100 PARTIES CONTIENNENT		DENSITÉ		CONTRACTION à 0°.
AzO^5, HO.	Az, O^5.	à 0°.	à 15°.	
72,39*	62,05	1,455*	1,432*	0,0722
71,24*	61,06	1,450*	1,429*	0,0740
69,96 (1)	60,00	1,444	1,423	0,0760
69,20*	59,31	1,441*	1,419*	0,0771
68,00	58,29	1,435	1,414	0,0784
67,00	57,43	1,430	1,410	0,0796
66,00	56,57	1,425	1,405	0,0806
65,07*	55,77	1,420*	1,400*	0,0818
64,00	54,85	1,415	1,395	0,0830
63,59	54,50	1,413	1,393	0,0833
62,00	53,14	1,404	1,386	0,0846
61,21*	52,46	1,400*	1,381*	0,0850
60,00	51,43	1,393	1,374	0,0854
59,59*	51,08	1,391*	1,372*	0,0855
58,88	50,47	1,387	1,368	0,0861
58,00	49,71	1,382	1,363	0,0864
57,00	48,86	1,376	1,358	0,0868
56,10*	48,08	1,371*	1,353*	0,0870
55,00	47,14	1,365	1,346	0,0874
54,00	46,29	1,359	1,341	0,0875
53,81 (2)	46,12	1,358	1,339	0,0875
53,00	45,40	1,353	1,335	0,0875
52,33*	44,85	1,349*	1,331*	0,0875
50,99*	43,70	1,341*	1,323*	0,0872
49,97	42,83	1,334	1,317	0,0867
49,00	42,00	1,328	1,312	0,0862
48,00	41,14	1,321	1,304	0,0856
47,18*	40,44	1,315*	1,298*	0,0850
46,64	39,97	1,312	1,295	0,0848

(1) Formule AzO^5, 4HO. | (2) Formule $AzO^5 + 7HO$.

100 PARTIES CONTIENNENT		DENSITÉ		CONTRACTION
AzO^5, HO.	Az, O^5.	à 0°.	à 15°.	à 0°.
45,00	38,57	1,300	1,284	0,0835
43,53*	37,31	1,291*	1,274*	0,0820
42,00	36,00	1,280	1,264	0,0808
41,00	35,14	1,274	1,257	0,0796
40,00	34,28	1,267	1,251	0,0786
39,00	33,43	1,260	1,244	0,0775
37,95*	32,53	1,253*	1,237*	0,0762
36,00	30,86	1,240	1,225	0,0740
35,00	29,99	1,234	1,218	0,0729
33,86*	29,02	1,226*	1,211*	0,0718
32,00	27,43	1,214	1,198	0,0692
31,00	26,57	1,207	1,192	0,0678
30,00	25,71	1,200	1,185	0,0664
29,00	24,85	1,194	1,179	0,0650
28,00*	24,00	1,187*	1,172*	0,0635
27,00	23,14	1,180	1,166	0,0616
25,71*	22,04	1,171*	1,157*	0,0593
23,00	19,71	1,153	1,138	0,0520
20,00	17,14	1,132	1,120	0,0483
17,47*	14,97	1,115	1,105*	0,0422
15,00	12,85	1,099	1,089	0,0336
13,00	11,14	1,085	1,077	0,0316
11,41*	9,77	1,075	1,067*	0,0296
7,72*	6,62	1,050	1,045*	0,0206
4,00	3,42	1,026	1,022	0,0112
2,00	1,71	1,013	1,010	0,0055
0,00	0,00	1,000	0,999	0,0000

Tableau pour les usages industriels.

DEGRÉ aréométrique.	DENSITÉ.	100 PARTIES CONTIENNENT à 0°		100 PARTIES CONTIENNENT à 15°	
		Az, O⁵.	AzO⁵, HO.	Az, O⁵.	AzO⁵, HO.
0	1,000	0,0	0,0	0,1	0,2
1	1,007	0,9	1,1	1,3	1,5
2	1,014	1,9	2,2	2,2	2,6
3	1,022	2,9	3,4	3,4	4,0
4	1,029	3,9	4,5	4,4	5,1
5	1,036	4,7	5,5	5,4	6,3
6	1,044	5,7	6,7	6,5	7,6
7	1,052	6,9	8,0	7,7	9,0
8	1,060	7,9	9,2	8,7	10,2
9	1,067	8,7	10,2	9,8	11,4
10	1,075	9,8	11,4	10,9	12,7
11	1,083	10,8	12,6	12,0	14,0
12	1,091	11,8	13,8	13,1	15,3
13	1,100	13,0	15,2	14,4	16,8
14	1,108	14,0	16,4	15,4	18,0
15	1,116	15,1	17,6	16,6	19,4
16	1,125	16,2	18,9	17,8	20,8
17	1,134	17,3	20,2	19,0	22,2
18	1,143	18,5	21,6	20,2	23,6
19	1,152	19,6	22,9	21,3	24,9
20	1,161	20,7	24,2	22,5	26,3
21	1,171	22,0	25,7	23,8	27,8
22	1,180	23,1	27,0	25,0	29,2
23	1,190	24,4	28,5	26,3	30,7
24	1,199	25,5	29,8	27,5	32,1
25	1,210	26,9	31,4	28,9	33,8
26	1,221	28,4	33,1	30,4	35,5
27	1,231	29,7	34,6	31,7	37,0
28	1,242	31,0	36,2	33,1	38,6

DEGRÉ aréométrique.	DENSITÉ.	100 PARTIES CONTIENNENT à 0°		100 PARTIES CONTIENNENT à 15°.	
		Az, O⁵.	Az O⁵, HO.	Az, O⁵.	Az O⁵, HO.
29	1,252	32,3	37,7	34,5	40,2
30	1,261	33,5	39,1	35,6	41,5
31	1,275	35,2	41,1	37,3	43,5
32	1,286	36,5	42,6	38,6	45,0
33	1,298	38,0	44,4	40,4	47,1
34	1,309	39,5	46,1	41,7	48,6
35	1,321	41,14	48,0	43,5	50,7
36	1,334	42,9	50,0	45,3	52,9
37	1,346	44,5	51,9	47,1	55,0
38	1,359	46,3	54,0	49,1	57,3
39	1,372	48,2	56,2	51,1	59,6
40	1,384	50,0	58,4	52,9	61,7
41	1,398	52,1	60,8	53,3	64,5
42	1,412	54,2	63,2	57,9	67,5
43	1,426	56,7	66,2	60,5	70,6
44	1,440	59,1	69,0	63,8	74,4
45	1,454	61,9	72,2	67,2	78,4
46	1,470	65,2	76,1	71,1	83,0
47	1,485	68,7	80,2	74,7	87,1
48	1,501	72,4	84,5	79,4	92,6
49	1,516	75,8	88,4	82,3	96,0
49,5	1,524	77,6	90,5	84,0	98,0
49,9	1,530	79,0	92,2	85,71	100,0
50,0	1,532	79,5	92,7		
50,5	1,541	81,4	95,0		
51,0	1,549	83,4	97,3		
51,6	1,559	85,71	100,0		

NOTE SUR LA DIFFUSION ET L'ENDOSMOSE (1);

Par M. DUBRUNFAUT.

Nous avons découvert, avant l'année 1854, un procédé qui permet d'épurer les liquides saccharifères d'une manière simple et facile à pratiquer dans le laboratoire. Ce procédé, que nous avons fait connaître en 1854, consiste à placer dans un endosmomètre de Dutrochet le liquide saccharifère à épurer (la mélasse de betterave, par exemple, qui est essentiellement formée de sucre rendu incristallisable par la présence de substances salines). La mélasse, ainsi mise en endosmose dans les conditions prescrites par Dutrochet, c'est-à-dire en opposition avec de l'eau, révèle d'une manière énergique l'existence du courant fort qui produit le mouvement d'endosmose par suite du passage de l'eau dans la mélasse, et du courant faible ou courant d'exosmose qui entraîne dans l'eau une proportion plus ou moins grande des sels de la mélasse, en restituant à ce produit la faculté de fournir par cristallisation une partie du sucre qu'il renferme.

Les bases de ce procédé, connues depuis 1854, diffèrent donc essentiellement de celles de la dialyse, qui n'est connue que depuis 1862. Malgré ces différences et malgré les dates différentes des publications, le grand retentissement qu'a eu la dialyse, produite dans le monde savant sous l'autorité d'un grand nom, a fait oublier notre publication de 1854, et l'on s'est plu à faire dériver notre procédé d'analyse endosmotique de la dialyse, qu'il a cependant précédée de près de dix années.

Les bases de notre méthode d'analyse par endosmose,

(1) Extrait des *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, séance du 12 novembre 1866.

telles qu'elles ont été décrites en 1855 dans les *Comptes rendus*, t. XLI, p. 834, renferment les éléments d'une méthode générale d'analyse, applicable aux travaux du laboratoire et aux travaux de l'atelier, et, comme la dialyse utilise aussi l'endosmomètre de Dutrochet, sous le nom nouveau de *dialyseur*, on peut légitimement admettre que la dialyse, fondée sur une division générale de la matière en colloïdes et en cristalloïdes, n'offrirait qu'un cas particulier d'application de la méthode d'analyse générale dont nous avons fourni les bases. A ce titre, sans vouloir en aucune façon amoindrir la valeur scientifique de la découverte de la dialyse, qui a reçu les hautes distinctions de la médaille de Copley et du prix Jecker, nous croyons pouvoir protester contre les insinuations qui feraient dériver injustement de la dialyse notre méthode d'analyse par endosmose.

Cette méthode nous a été inspirée par la seule lecture des ouvrages de Dutrochet, et nous avons puisé les principaux éléments de son application dans nos propres expériences. Les études longues et minutieuses que nous avons dû faire à cette occasion, sur tout ce qui se rattache de près ou de loin à la théorie de la diffusion et de l'endosmose, ont dirigé naturellement notre attention sur les travaux remarquables que M. Graham a publiés depuis quarante ans sur la diffusion; et, sans accepter toutes les vues théoriques, parfois contradictoires, que cet honorable savant a émises dans ses savantes publications, nous devons avouer que nous y avons trouvé des expériences et des observations faites avec une incontestable sagacité et qui nous ont été fort utiles dans nos études.

Nous avons trouvé, nous devons le dire aussi, une grande confusion dans les nombreux travaux qui ont été publiés sur l'endosmose et la diffusion, depuis Priestley jusqu'à nos jours, et il nous a été fort difficile de faire la lumière dans un véritable chaos.

Dès le moment où nous avons pu, il y a quelques années, découvrir et établir d'une manière nette l'identité absolue de la force qui produit les faits de diffusion et le mouvement d'endosmose, nous n'avons plus trouvé de grandes difficultés à comprendre et à expliquer la masse nombreuse de faits connus qui, attribués à des forces distinctes, n'étaient qu'un tissu de contradictions.

La force de diffusion paraît être, en réalité, une force attractive qui se développe dans les particules matérielles au moment de leur juxtaposition. Priestley, dont les travaux sont trop peu connus des savants, avait expliqué, avec l'hypothèse d'une force de ce genre et à l'aide de la capillarité, de véritables faits d'endosmose qu'il a fait connaître comme faits de diffusion vers 1777. Et il est remarquable que deux savants éminents nos contemporains (Poisson et Magnus), ayant à expliquer le mouvement d'endosmose découvert par Dutrochet, ont reproduit presque textuellement les explications et les hypothèses explicatives que Priestley avait fait connaître en 1777.

Si l'hypothèse de Priestley est fondée, elle permettrait peut-être d'appliquer aux mouvements de l'infiniment petit la force hypothétique de gravitation, que Newton et Képler ont admise pour expliquer les mouvements de l'iufiniment grand, et alors se justifierait pour la création l'épithète d'*universelle* appliquée par Newton à la force de gravitation.

Ce qui paraît parfaitement acquis à la science, par les travaux des physiciens et des géomètres modernes, c'est que le mouvement de diffusion, pris dans les faits d'endosmose, c'est-à-dire dans les faits accomplis avec intervention de membranes ou de diaphragmes poreux, est un mouvement purement moléculaire qui ne s'applique ainsi qu'aux dernières particules de la matière. Une conséquence logique de cette définition, rapprochée de l'identité de l'endosmose et de la diffusion, permet de généraliser l'hypothèse du

mouvement moléculaire et de l'appliquer à tous les faits de diffusion connus; et si l'on admet avec nous que les mélanges purement physiques, y compris la dissolution proprement dite, sont des faits généraux de diffusion, on reconnaîtra que la force de diffusion joue dans les phénomènes de la nature et de l'art un rôle qui sollicite et mérite toute l'attention des savants. Tel a été l'objet de nos études à l'occasion de notre méthode d'analyse endosmotique, et tel sera l'objet d'autres communications que nous nous proposons d'adresser à l'Académie.

SUR LES COURANTS ÉLECTRIQUES DE LA TERRE;

PAR M. CH. MATTEUCCI.

Ma première communication à l'Académie des Sciences sur ce sujet date de la séance du 23 mai 1864. Le 19 septembre de la même année, j'ai encore entretenu l'Académie de nouvelles expériences sur le même argument. Après cette époque, je n'ai jamais cessé de m'en occuper, et je demande aujourd'hui la permission de l'entretenir des nouveaux résultats auxquels je suis parvenu. Je me suis d'autant plus décidé à faire cette nouvelle communication, que je ne vois guère dans mes ressources la possibilité de varier et d'étendre ultérieurement, comme il le faudrait, ces recherches. A Turin, j'ai profité de l'obligeance que le corps de Génie a mise à m'aider pour établir, sur la grande plaine de manœuvres militaires de *San-Maurizio*, deux circuits électriques, l'un dans la direction du méridien magnétique, l'autre normalement à cette direction, chacun desquels était composé de 6 kilomètres de fil de cuivre couvert de gutta-percha, soutenu sur des poteaux, et d'une couche de terre. J'ai aussi obtenu de l'administration des

Télégraphes de pouvoir opérer sur des lignes télégraphiques dont la longueur a varié de 25 kilomètres jusqu'à 40 et 50, à un seul fil de fer bien isolé, et dans les heures où tout passage des courants électriques provenant des bureaux télégraphiques était absolument impossible. J'ai aussi répété, depuis mon retour en Toscane, en me mettant dans des conditions différentes, les expériences que j'avais déjà faites à Turin sur des circuits dont les extrémités plongent dans le sol à des hauteurs très-différentes entre elles. Il resterait maintenant à répéter ces expériences sur des lignes bien construites et soigneusement surveillées pendant plusieurs mois, établies dans des directions déterminées, et associer ces recherches à des observations de magnétisme terrestre et d'électricité atmosphérique.

Je n'ai que peu à ajouter, quant à la disposition de mes dernières expériences, à ce que j'ai déjà dit dans les Mémoires précédents. Je crois plus que jamais à la nécessité d'opérer sur des circuits qui ne soient pas employés pour le service télégraphique, et dont les communications avec la terre soient établies de manière à n'avoir pas à craindre l'introduction d'aucune cause d'erreur. M. Dufour, dans une longue série d'expériences tentées dernièrement sur ce sujet en opérant sur des lignes télégraphiques, vient de décrire toutes les difficultés qu'il y a pour obtenir dans ces recherches des *garanties* sérieuses d'exactitude, à cause des perturbations différentes introduites par le service télégraphique. Ainsi, je n'ai jamais eu recours à ces lignes que lorsqu'elles étaient formées d'un seul fil et dans les heures où les bureaux étaient fermés, et ayant soin d'établir des communications spéciales avec la terre en dehors de celles des bureaux. Le plus souvent j'ai employé, pour la construction des circuits, un fil de cuivre de 2 millimètres de diamètre, couvert de gutta-percha et étendu tantôt sur le sol, tantôt enfoui sous la terre à quelques centimètres de profondeur, tantôt suspendu sur des arbres ou des poteaux. Pour la communica-

tion avec le sol, j'ai toujours employé des électrodes de zinc amalgamé plongés dans des cylindres de porcelaine, comme ceux de la pile de Grove, et qui ne se laissent pas facilement traverser par le liquide. Ces cylindres, remplis d'une solution saturée de sulfate de zinc, étaient plongés dans l'eau de puits ou de source, qui était la même aux deux extrémités. Pour cela, ces cylindres étaient mis, après avoir été fixés dans une lame de liége, à flotter dans l'eau de puits; le plus souvent ces cylindres plongeaient dans des petits pots à fleurs remplis d'eau et enfouis dans le sol. Quand ces préparations sont faites avec soin et qu'on n'emploie pas un galvanomètre trop délicat, on ne trouve pas de courant lorsqu'on ferme le circuit en tenant les deux cylindres dans le même liquide ou en mettant les deux pots à quelques mètres de distance entre eux dans le sol. Dans tous les cas, lorsque la distance entre les extrémités du circuit le permettait, j'avais soin d'intervertir la place des pots et des électrodes. On doit toujours choisir, autant que possible, la même qualité de terrain où les deux pots sont placés. Il faut aussi de temps en temps essayer les deux pots en les plongeant en contact ou tout près dans le sol.

Lorsqu'il m'était impossible d'appliquer ces précautions, je pratiquais deux grands trous dans le sol, presque en contact, et je les remplissais de la même terre prise à une des extrémités du circuit, et je tentais d'abord les expériences en mettant les deux pots et les deux électrodes dans un de ces trous. Je me suis aussi assuré, en employant un circuit entièrement métallique qui était suspendu dans les mêmes conditions du circuit mixte, en y faisant passer un courant à peu près constant, qu'il n'y avait pas de courant électrique excité, soit par de grandes différences de température, soit dans les moments où le circuit métallique était agité par de forts coups de vent. Enfin, une précaution très-utile à suivre consiste à enlever de temps en temps les deux cylindres de porcelaine et à les essuyer avec un linge propre

et à les replonger à peu près dans le même temps; il est bon aussi de renouveler deux ou trois fois par jour l'eau des deux pots où plongent les cylindres. En s'appliquant à opérer avec toutes ces précautions, on a la certitude de trouver les deux électrodes toujours homogènes, et en renversant la position des pots, l'aiguille du galvanomètre restera à zéro, ou bien, s'il y avait une petite déviation, elle serait en sens contraire, après avoir interverti la position des pots relativement aux extrémités du galvanomètre.

Après m'être ainsi assuré de la manière d'établir un circuit mixte en évitant toute cause d'erreur procédant des électrodes, j'ai aussi étudié, dans des circonstances très-différentes pour la nature du sol, ce qui arriverait en employant pour électrodes des lames égales de cuivre plongées à 1 mètre de profondeur dans le sol. Dans ce cas on obtient, en fermant le circuit, des courants plus ou moins forts, dus à l'hétérogénéité des lames; en général, si on les laisse en place pendant deux ou trois jours, on voit peu à peu les courants cesser. En changeant alors de place les lames, ou en y jetant un peu d'eau autour, ou en les remuant, les courants reparaissent encore. Il serait donc impossible d'obtenir l'exactitude voulue dans ces expériences avec des électrodes de cuivre; en tout cas, il faudrait laisser constamment les lames de cuivre dans les mêmes positions, et avoir toujours à côté des lames de cuivre les électrodes de zinc que j'ai décrits, pour s'assurer de temps en temps de l'exactitude des résultats.

Voici maintenant les conclusions que je suis obligé de résumer et que je résumerai sans tenir compte de l'ordre des dates dans lesquelles ces différentes séries d'expériences ont été faites; le Mémoire entier doit paraître bientôt dans le prochain volume des *Actes de la Société italienne des quarante*.

1° Dans une première série d'expériences j'ai opéré sur des couches horizontales de terrain à peu près de la même

nature, comme seraient de vastes prairies ou des couches de sable au bord de la mer, à 50 ou 100 mètres de l'eau. Ces expériences ont été faites avec les électrodes de zinc, en éloignant successivement les électrodes et en répétant ensuite les expériences en les rapprochant. A chaque station j'avais soin de faire deux ou trois trous pour changer la place des pots de terre où plongent les électrodes. Les distances entre les électrodes ont été successivement $0^{m},50$, 11 mètres, 148 mètres, 750 et 1060 mètres.

La conclusion d'un grand nombre d'expériences de ce genre, tentées dans des conditions aussi variées que possible, a été que, dans les jours clairs, sans pluie, sans nuages orageux, sans tempêtes, on ne trouve jamais de courant électrique dans les circuits mixtes que j'ai décrits; si, dans quelques cas, j'ai obtenu quelques signes de courant électrique, j'ai pu facilement m'assurer qu'ils étaient dus à des défauts d'homogénéité survenus dans les électrodes ou dans les pots, et j'ai pu facilement les faire cesser en me mettant dans les conditions normales pour bien opérer et que j'ai si longuement décrites.

2° Il n'en est plus ainsi lorsque les circuits mixtes atteignent une certaine longueur, et c'est à la longueur et à la direction de la couche terrestre qu'il faut attribuer les résultats que je vais décrire; car, en allongeant autant qu'on veut la partie métallique du circuit, comme on a pu le faire dans les expériences précédentes en variant sa disposition, on n'obtient pas de courant électrique, du moins dans les jours clairs et sans orage.

J'ai déjà rapporté, dans ma première communication à l'Académie, les résultats obtenus sur deux circuits, l'un dans le méridien magnétique, et l'autre normal à ce méridien, formés de 6 kilomètres de terre, et à peu près de la même longueur de fil de cuivre couvert de gutta-percha et parfaitement isolé. Ces deux circuits étaient étendus sur la plaine de Saint-Maurice, et tantôt le fil était soutenu sur

des poteaux, tantôt couché sur le sol. Ces expériences, que j'ai variées et répétées, prouvent que, lorsque les circuits mixtes formés comme je l'ai dit atteignent une certaine longueur, sans orage dans l'air, et les électrodes étant plongés dans une couche à peu près horizontale de terre, *il y a un courant électrique dans ces circuits*, dont la direction est constante pour le circuit placé dans le méridien magnétique. Pendant dix jours d'observations qui n'ont jamais cessé jour et nuit, l'aiguille du galvanomètre de la ligne méridienne a été constamment déviée dans le même sens et n'a montré que de petites et très-lentes oscillations. La direction du courant dans le circuit métallique était du sud au nord. Dans les jours clairs et calmes, l'intensité du courant atteignait un *maximum* entre 5 et 7 heures du matin, et un second *maximum* entre 3 et 7 heures de l'après-midi.

Dans la ligne normale au méridien, le courant électrique montre de grandes variations d'intensité; l'aiguille tombe souvent à zéro, et oscille tantôt d'un côté tantôt de l'autre de zéro, en allant de 2 à 3 degrés jusqu'à 14 ou 15 du même côté.

3° Quelle que soit la longueur du circuit mixte, les courants électriques terrestres existent et ont une direction constante, lorsque les deux extrémités de ce circuit plongent dans le sol à des hauteurs très-différentes entre elles.

Dans les premières expériences de ce genre que j'ai faites à Turin, la longueur du circuit métallique en ligne droite était de 600 mètres et la différence de niveau des deux électrodes était de 150 mètres. Dans quelques cas les électrodes de zinc plongeaient dans les pots que j'ai décrits, ou dans des cavités faites dans le sol même et revêtues d'une couche d'argile; j'ai aussi fait flotter les cylindres poreux dans l'eau des deux puits placés aux extrémités du circuit, et après m'être assuré que les eaux de ces deux puits n'ex-

citaient pas un courant électrique sensible en les employant dans deux vases mis dans le sol et en contact.

J'ai observé pendant plusieurs mois le galvanomètre jour et nuit, et souvent à des intervalles très-petits de temps, et j'ai constamment trouvé un courant *ascendant* dans le fil métallique d'une intensité qui était constante, surtout en faisant plonger les électrodes dans les puits et en opérant dans les jours clairs et calmes. L'intensité de ce courant reste la même si le circuit métallique, au lieu d'être un fil de fer isolé dans l'air, est formé d'un fil de cuivre couvert de gutta-percha suspendu dans l'air, ou bien enfoui dans le sol; le résultat a été le même lorsque le fil et le sol étaient recouverts de neige. La direction et l'intensité de ces courants ne changeaient non plus en alternant la position des électrodes. Ces courants augmentent d'intensité avec la profondeur de la couche où plongent les électrodes; ainsi, avec les électrodes plongés dans les puits, le courant est le plus fort. Il n'y a qu'à arroser avec un peu d'eau la couche de terre autour des pots, pour voir augmenter fortement l'intensité du courant. Lorsque les électrodes plongent à la surface de la terre, les variations d'intensité du courant terrestre, excitées par la présence de nuages orageux ou sous l'influence de tempêtes, sont bien plus grandes que lorsque les électrodes plongent dans des cavités à la profondeur de 1 ou 2 mètres, et mieux encore dans des puits.

J'ai répété des expériences semblables dans les collines près de Florence, pendant tout l'été dernier. Les deux électrodes plongeaient à une différence de niveau à peu près de 55 mètres. J'ai aussi trouvé *un courant ascendant et constant dans le fil métallique*. C'est surtout dans ces dernières expériences que j'ai beaucoup étudié l'influence des orages et des gros vents, en déterminant en même temps l'électricité de l'atmosphère, ce que je faisais en élevant plusieurs fois par jour un mince poteau de bois, portant un

fil de cuivre couvert de gutta-percha, qui était fixé en haut à un support isolant en porcelaine, et découvert à l'extrémité supérieure, à laquelle j'attachais un morceau d'amadou qui était allumé pendant l'expérience; en bas, le fil de cuivre communiquait avec l'électroscope à piles sèches. Constamment dans les jours clairs, j'avais des signes très-forts d'électricité positive dans la station élevée, tandis que ces signes manquaient ou étaient très-faibles auprès de l'électrode placé en bas, au fond de la vallée.

Pendant les orages, on voyait l'aiguille du galvanomètre ou dévier davantage, ou descendre lentement jusqu'à zéro, pour osciller quelquefois dans le cadran opposé, et revenir brusquement à sa première déviation lorsque la décharge entre les nuages avait eu lieu. Ces résultats se vérifiaient surtout pendant la première pluie des orages, et lorsque les décharges avaient lieu à une certaine distance. Si l'orage était très-rapproché au circuit, les oscillations de l'aiguille du galvanomètre étaient brusques et fréquentes, en indiquant le plus souvent une augmentation d'intensité du courant *ascendant*. Lorsque l'aiguille descendait lentement vers zéro, l'électroscope marquait ou zéro, ou l'électricité négative qui disparaissait brusquement après un éclair, pour donner lieu de nouveau aux signes d'électricité positive.

C'est seulement sous l'influence des grands changements atmosphériques et pendant les vents très-forts qui ont dominé ici dans le printemps et l'été, que j'ai noté pour la première fois des variations dans l'intensité du courant, dans des circuits qui n'avaient que 500 à 600 mètres de longueur. Tandis que dans les jours clairs et calmes la déviation restait à peu près constante, l'aiguille ne faisait qu'osciller lorsque le vent soufflait avec intensité.

Je dois rapporter ici les résultats obtenus tout dernièrement sur une ligne de 45 kilomètres, dont les extrémités étaient à une différence d'élévation entre elles de 542 mè-

tres. C'est entre Pontedera et Volterra que je faisais cette expérience; il n'y avait qu'un seul fil métallique entre ces deux stations, et les deux bureaux étaient fermés pendant les expériences. Le circuit était complété avec la terre à l'aide de deux fils soudés à la ligne au dehors des bureaux, et auxquels étaient réunies les lames de zinc plongées dans les cylindres poreux et dans les pots. Malgré la grande résistance de la partie métallique du circuit dans cette expérience, relativement au circuit de 500 à 600 mètres sur lequel j'avais opéré précédemment, j'ai trouvé dans deux nuits claires que le circuit entre Pontedera et Volterra était parcouru par un courant dont l'intensité était beaucoup plus grande de celle du courant trouvé dans les circuits courts aux environs de Turin et de Florence. Le courant a été aussi *ascendant dans le fil métallique* entre Pontedera et Volterra, et ce n'est que deux ou trois fois pendant les deux nuits qu'on a vu l'aiguille descendre à zéro et osciller dans le cadran opposé *pendant quelques secondes*, pour revenir bientôt à la déviation constante due au courant ascendant.

Ainsi donc, dans des circuits métalliques mixtes, dont les extrémités plongent dans le sol à une différence assez grande de niveau, on trouve un courant électrique ascendant, dont l'intensité et la direction restent à peu près constantes dans les jours clairs et d'air calme, et cela même dans les cas où ces circuits n'ont pas une grande longueur; ce n'est que pendant les orages et les grandes perturbations atmosphériques que, dans les circuits courts que j'ai décrits dernièrement, on voit l'aiguille osciller fréquemment, en indiquant une grande variabilité dans l'intensité du courant terrestre, et quelquefois même un changement temporaire de direction.

La plus importante série d'expériences qu'il me reste à décrire est celle faite sur les lignes télégraphiques à un seul fil de la vallée d'Aoste, dans l'été de 1864, et tout der-

nièrement dans le mois de novembre. La ligne entre Aoste et Courmajeur est longue de 27 kilomètres, et les extrémités du fil métallique plongeaient à une différence de niveau de 642 mètres. Depuis le mois d'octobre, le service télégraphique ne se fait plus dans cette ligne. Dans la ligne d'Aoste à Saint-Vincent et Ivrée, les bureaux télégraphiques sont fermés de 9 heures du matin à 6 heures du soir. D'Ivrée à Saint-Vincent la ligne est longue de 36 kilomètres, et la différence de niveau des extrémités est de 281 mètres; entre Saint-Vincent et Aoste la ligne est longue à peu près de 25 kilomètres, et la différence de niveau est de 83 mètres. Avant de commencer les expériences, ces lignes ont été visitées et réparées de manière à obtenir l'isolement aussi parfait que possible. Les communications avec la terre se faisaient en dehors des bureaux, à l'aide d'un fil métallique soudé à la ligne communiquant avec les électrodes de zinc. Il était impossible d'avoir dans ces expériences des erreurs introduites par le service télégraphique. Le galvanomètre employé dans ces recherches était le même qui avait servi dans les expériences sur les collines de Florence, et entre Pontedera et Volterra. Je me suis toujours assuré que le système magnétique du galvanomètre ne s'était pas altéré pendant l'expérience.

Les résultats ont été les mêmes dans les deux séries d'expériences de l'été de 1864 et de novembre dernier; la seule différence a été que l'aiguille du galvanomètre a montré, dans les dernières expériences, une déviation presque constante, ce qui est dû très-probablement, comme je l'ai dit dans ma communication du 19 septembre 1864, au mouvement de l'eau qui remplissait les cavités des électrodes dans ces expériences, et s'écoulait rapidement autour des vases poreux. Dans les expériences faites au commencement de ce mois, entre Aoste et Courmajeur, et entre Aoste et Ivrée, les vases poreux plongeaient dans les pots remplis de la même eau, aux deux extrémités. Dans

toutes ces expériences, faites heureusement dans des jours clairs et calmes, la déviation de l'aiguille a été presque constante de 40 à 50 degrés, et plus grande (50 à 60 degrés) dans le circuit entre Aoste et Ivrée. Jamais, dans ces expériences, l'aiguille n'est descendue à zéro, jamais elle n'a dévié dans le cadran opposé. La déviation indiquait donc un courant constant dans ces circuits mixtes, qui était, comme dans toutes les expériences précédentes, *ascendant* dans la partie métallique du circuit.

Il faut donc admettre comme parfaitement établi sur un nombre suffisant d'expériences exactes et concordantes que, *dans tout circuit mixte formé d'une couche de terre et d'un fil métallique dont les extrémités plongent dans le sol et sont construites de manière à ne pouvoir introduire aucune cause d'erreur, il y a un courant électrique qui circule dans une direction constante, toutes les fois que ces extrémités plongent dans le sol à une hauteur différente entre elles; ce courant est ascendant dans la partie métallique du circuit; son intensité augmente à mesure que les lignes sont plus longues et que la différence de niveau entre ces extrémités est plus grande.* Ainsi, dans les lignes très-courtes des collines de Turin et de Florence, la déviation était de 15 à 20 degrés; entre Pontedera et Volterra, cette déviation était de 20 à 25 degrés, et dans les lignes d'Aoste à Courmajeur, la déviation est arrivée à 40 et 50 degrés, malgré l'augmentation de la résistance du circuit métallique.

Ces lois sont troublées par la présence des orages et par les grandes perturbations atmosphériques. Quant à la cause de ces courants, je n'ai rien à ajouter au peu que j'ai dit dans mes Mémoires précédents; liés avec l'apparition des aurores boréales et des grandes variations du magnétisme terrestre, il me paraît toujours plus probable que ces courants sont en corrélation avec l'état électrique de la terre et de l'atmosphère, et que les lois de ces courants

dépendent de la distribution de cet état électrique suivant la latitude, la hauteur, la nature et la conformation du sol.

Florence, novembre 1866.

RECHERCHES SUR L'ACTION QU'EXERCE LE MAGNÉTISME SUR LES JETS ÉLECTRIQUES QUI SE PROPAGENT DANS LES MILIEUX GAZEUX TRÈS-RARÉFIÉS;

PAR M. A. DE LA RIVE.

Dans le Mémoire que j'ai publié, il y a quelque temps, sur la propagation de l'électricité dans les fluides élastiques, j'avais réservé pour une publication postérieure l'étude des modifications que l'action du magnétisme apporte à cette propagation. J'avais déjà montré, en 1849, l'existence de cette action sous la forme d'une rotation exercée par le pôle d'un aimant sur les jets électriques qui s'en échappent en rayonnant. M. Plucker avait fait voir plus tard, par plusieurs expériences remarquables, que cette action est générale. Les filets lumineux qui se manifestent dans les gaz raréfiés traversés par les décharges de l'appareil Ruhmkorff sont, en effet, attirés ou repoussés par les aimants comme le seraient des courants électriques circulant dans des fils métalliques. En un mot, cette action est soumise aux lois de l'électrodynamique, avec cette différence que toutes les parties du conducteur mobile étant indépendantes les unes des autres au lieu d'être liées entre elles comme elles le sont dans un fil rigide, elles obéissent alors complétement aux forces qui les sollicitent, et prennent des positions d'équilibre qui en sont la conséquence. Il en résulte que le filet lumineux prend la forme d'une courbe magnétique, condition nécessaire pour que

l'équilibre ait lieu, puisque alors l'action de l'aimant sur l'élément de courant est nulle, la direction de l'action étant perpendiculaire à cet élément lorsqu'il est tangent à la courbe magnétique.

Aujourd'hui je viens étudier d'une manière plus détaillée l'influence que le magnétisme exerce sur l'électricité qui se meut dans les gaz raréfiés. Mes recherches comprennent deux séries d'expériences : les premières, dans lesquelles l'électro-aimant d'où émane l'action magnétique est placé extérieurement au gaz raréfié à travers lequel se propage le jet électrique; les secondes, dans lesquelles le fer doux aimanté est situé dans ce gaz lui-même.

§ I. — *Expériences dans lesquelles l'électro-aimant est placé extérieurement au gaz raréfié.*

L'un des cas les plus simples est celui dans lequel un tube en verre rempli d'un gaz raréfié, traversé par les décharges électriques, est placé soit axialement, soit équatorialement, par rapport aux pôles d'un fort électro-aimant. Voici ce qu'on observe quand on a eu soin de bien raréfier le gaz qui transmet le jet électrique. La portion de ce jet soumise à l'action magnétique se condense vers les parois du tube dans la partie la plus rapprochée ou la plus éloignée des pôles magnétiques, suivant la direction du jet et le sens de l'aimantation; les stries deviennent beaucoup plus étroites et plus brillantes. Si la portion du tube placée dans le voisinage de l'électro-aimant est celle où se trouve l'électrode négative, on voit immédiatement l'espace obscur devenir lumineux et présenter des stries étroites et brillantes comme le ferait la portion constamment lumineuse du jet qui semble s'avancer. En même temps la photosphère bleuâtre qui entoure la boule négative se rétrécit de la moitié au moins de son épaisseur en devenant plus brillante, et l'espèce de gaîne bleuâtre qui entourait la tige

métallique à l'extrémité de laquelle est l'électrode négative, disparaît complétement. Toute cette atmosphère bleuâtre se concentre sur la boule. Il semble que tous les filets gazeux, qu'on peut considérer comme autant de conducteurs de la décharge, au lieu de rayonner de tous les points de la boule et de la tige négative en se disséminant dans toute la masse gazeuse jusqu'à l'électrode positive, ne rayonnent plus, quand l'action magnétique s'exerce sur eux, que de la boule négative, en se condensant vers les parois du tube d'un côté ou de l'autre, jusqu'à la portion de leur trajet où, l'action n'étant plus sensible, ils reprennent leur position normale. Cette condensation explique pourquoi la partie du jet qui était obscure parce que le gaz y était trop dilaté, devient lumineuse, et pourquoi celle qui était déjà lumineuse devient plus étroite, plus brillante, avec des stratifications plus serrées. L'action de l'aimant produit le même effet que produirait une augmentation locale de densité dans la matière gazeuse raréfiée. Au reste, il n'est pas nécessaire que l'action de l'aimant ait lieu exactement sur la partie obscure pour qu'elle devienne lumineuse; elle le devient également, lors même que le magnétisme agit sur une autre portion du jet, pourvu qu'elle ne soit pas trop éloignée de l'électrode négative.

La conséquence de l'explication que nous venons de donner, facile à vérifier par l'expérience, est que la portion du gaz qui transmet la décharge doit, lorsqu'elle est soumise à l'action de l'aimant, devenir moins conductrice, et que, par conséquent, le jet électrique doit éprouver une résistance totale plus grande dans son trajet à travers l'intérieur du tube quand on approche de l'électro-aimant une partie de ce tube, que celle qu'il éprouvait auparavant.

Ainsi le tube d'un mètre étant rempli d'hydrogène ra-

réfié, on obtient, en mettant l'appareil de dérivation dans le circuit (1), les résultats suivants :

Pression.	Intensité du courant dérivé. Sans aimantation.	Aimantation à l'électrode positive.	Aimantation à l'électrode négative.
4mm	33°	30°	20°
8	30	30	10

Avec le tube de 50 centimètres de longueur rempli d'azote, on a :

Pression.	Intensité du courant dérivé. Sans aimantation.	Aimantation à l'électrode positive.	Aimantation à l'électrode négative.
2mm	57°	52°	42°
4	37	27	17
6	25	20	12

Les effets sont plus marqués quand on place les tubes équatorialement entre deux armures de fer doux de l'électro-aimant, qui sont immédiatement en contact avec les parois du tube, que lorsqu'on les place axialement sur les pôles mêmes. On voit qu'il y a une augmentation de résistance bien plus grande quand le magnétisme agit sur la partie du jet voisine de l'électrode négative que lorsqu'il agit sur la partie voisine de l'électrode positive. Cette différence tient à ce que la première partie, qui, comme nous l'avons vu dans le Mémoire précédent, est beaucoup plus conductrice, doit éprouver naturellement une diminution de sa conductibilité beaucoup plus grande par la condensation de la matière gazeuse qu'opère l'action de l'aimant, que ne peut en éprouver la seconde où le gaz est moins raréfié. Le sens de l'aimantation n'a aucune influence sur les

(1) Il ne faut pas oublier que, avec cet appareil de dérivation décrit dans mon précédent Mémoire, le courant dérivé est à peu près proportionnel au courant principal, de sorte que son intensité peut être regardée comme étant très-approximativement la mesure de celle de la décharge qui traverse le tube.

résultats; il n'a d'autre effet que de soulever ou de déprimer le jet qui, quand l'aimant n'agit pas, est simplement horizontal.

Parmi les expériences que j'ai faites sur l'influence qu'exerce l'action extérieure du magnétisme sur des gaz raréfiés renfermés dans des tubes, je citerai encore celles dans lesquelles le tube est contourné en une spirale plate terminée par deux prolongements perpendiculaires au plan de la spirale, et qui servent à introduire et à raréfier le gaz, ainsi qu'à y faire passer les décharges; le tube de la spirale et de ses prolongements a un peu moins de 1 centimètre de diamètre, et son développement total en a près de 80. Il faut que le gaz soit raréfié jusqu'à 2 millimètres au moins, pour que les décharges passent quand c'est de l'azote ou de l'air atmosphérique. Avec l'hydrogène, il suffit que la pression soit de 5 à 6 millimètres pour que la décharge soit transmise. Du reste, quel que soit le gaz et son degré de raréfaction, ce n'est qu'au bout de plusieurs minutes depuis qu'il est mis dans le circuit que la décharge commence à passer. Il faut évidemment qu'il se charge longtemps de l'électricité statique pour que la résistance à l'établissement du jet continu soit surmontée. Mais une fois qu'elle a été surmontée, on peut interrompre impunément le passage de la décharge sans qu'il soit nécessaire d'attendre plus d'un instant pour qu'elle recommence à être transmise dès qu'on ferme de nouveau le circuit, pourvu que l'interruption ne dépasse pas une heure ou deux. Le jet lumineux présente avec l'hydrogène, sous la pression de 5 à 6 millimètres, des stries très-fines et très-nettes d'une couleur rosée; à la presion de 2 millimètres elles deviennent beaucoup plus larges et moins nettes : la couleur est aussi plus pâle. Il en est de même avec l'air et l'azote, mais les effets sont plus prononcés avec l'hydrogène. Une apparence remarquable que présente le jet dans l'intérieur de la spirale, c'est qu'il semble éprouver un

mouvement de rotation très-prononcé dans un sens qui paraît varier avec la direction de la décharge; mais ce dernier résultat n'est point très-constant, ce qui m'a conduit à croire que la rotation n'est qu'apparente et qu'elle est l'effet de la discontinuité des décharges qui constituent le jet, discontinuité qui produit l'illusion d'un déplacement. Ce point toutefois mérite d'être étudié de nouveau.

Pour observer l'action du magnétisme sur le jet en spirale, je place la spirale de verre entre les deux pôles de l'électro-aimant, de manière que son plan soit parallèle à ceux des deux surfaces polaires, les deux prolongements de la spirale se trouvant ainsi verticaux, l'un au-dessus, l'autre au-dessous de ce plan. L'aimantation, suivant son sens, ou condense le jet vers les parois intérieures du tube en spirale, ou au contraire le repousse vers les parois extérieures en le rendant très-diffus; dans le premier cas il devient très-brillant, et les stratifications y sont très-prononcées; dans le second cas elles sont peu visibles, et le jet lui-même est beaucoup plus large et très-terne. Il semble éprouver, d'une manière plus sensible encore, le mouvement de rotation dont nous avons parlé. Un fait assez curieux, c'est que dans la branche verticale du tube qui est au-dessous de la spirale et qui se trouve par conséquent entre les deux branches de l'électro-aimant, le jet se partage, sous l'influence du magnétisme, en deux filets dont l'un se porte d'un côté du tube, l'autre de l'autre côté. De ces deux filets, l'un est très-mince et très-peu brillant comparativement à l'autre. Cette séparation provient très-probablement de ce que le courant induit de l'appareil de Ruhmkorff se compose réellement, comme nous l'avons déjà dit, de deux courants induits successifs dirigés en sens contraire, l'un ayant beaucoup plus de tension et passant presque exclusivement à travers le gaz, tandis que l'autre est transmis très-difficilement, mais cependant passe (en très-petite proportion, il est vrai), puisque l'action de l'ai-

mant le sépare du jet principal, qui est le seul en général qu'on soit appelé à considérer dans ce genre de phénomènes, parce qu'il est de beaucoup le plus fort.

J'ai cherché à déterminer, dans le cas du tube à spirale, comme je l'avais fait avec le grand tube rectiligne, l'influence de l'aimantation sur la résistance du gaz à la transmission de la décharge, et j'ai obtenu un résultat assez curieux. Les deux pointes de platine de l'appareil de dérivation étant à 10 millimètres l'une de l'autre dans l'eau distillée, j'ai obtenu un courant dérivé de 20 degrés, le tube à spirale étant rempli d'hydrogène sous la pression de 2 millimètres. La spirale a été placée verticalement entre les deux armures horizontales de l'électro-aimant qui étaient exactement en contact avec ses deux faces. Aussitôt que l'aimantation a eu lieu, le courant dérivé a été réduit à 15 degrés lorsque le jet a été repoussé et porté vers les parois extérieures de la spirale avec un mouvement de rotation apparent, et il s'est élevé au contraire à 25 degrés lorsque le jet a été condensé vers les parois intérieures de la spirale. Cette influence du sens du courant ou de l'aimantation tiendrait-elle à la forme particulière donnée au jet ou au petit diamètre du tube comparativement à son développement en longueur? C'est un point à éclaircir.

§ II. — *Expériences dans lesquelles l'électro-aimant est placé au milieu du gaz raréfié dans l'intérieur du ballon qui le contient.*

Je passe maintenant au cas où le pôle magnétique est au milieu du gaz qui transmet la décharge. J'ai d'abord opéré avec un ballon sphérique de 15 centimètres de diamètre environ, muni de quatre tubulures situées aux extrémités respectives de deux diamètres du ballon qui se coupent à angles droits. Deux tiges de fer doux cylindriques sont fixées au moyen de ces deux tubulures dans l'intérieur du

ballon, dans la direction du même diamètre, de manière que leurs extrémités soient à 8 ou 10 centimètres environ de distance l'une de l'autre, pendant que leurs extrémités extérieures ressortent de la tubulure d'à peu près 2 centimètres; ce sont ces extrémités extérieures qu'on met en contact avec les pôles d'un fort électro-aimant, pour que les extrémités intérieures deviennent ainsi deux pôles magnétiques. Les deux autres tubulures servent à introduire dans l'intérieur du ballon deux tiges métalliques isolées terminées par des boules qui sont à une distance de 10 centimètres environ l'une de l'autre, et qui servent d'électrodes au jet électrique dont la direction est ainsi équatoriale, c'est-à-dire perpendiculaire à la ligne droite qui joint les deux pôles magnétiques. Tant que les tiges de fer doux ne sont pas aimantées, le jet électrique reste parfaitement rectiligne; mais aussitôt que l'aimantation a lieu, le jet, que nous supposerons avoir une direction horizontale, prend la forme d'une demi-circonférence de cercle située ou au-dessus ou au-dessous de la ligne qui joint les pôles magnétiques, suivant le sens de l'aimantation ou celui de la décharge. La forme de l'arc lumineux est celle d'un demi-anneau très-aplati en même temps qu'élargi; les stries y sont très-marquées, plus qu'elles ne l'étaient dans le jet rectiligne, et sa partie extérieure est très-dentelée, surtout lorsque le gaz renferme un peu de vapeur d'alcool ou d'éther. Si le jet électrique, au lieu d'être équatorial, est axial, c'est-à-dire dirigé de l'un des pôles magnétiques à l'autre, ces deux pôles lui servant d'électrodes, il n'éprouve pas de modification sensible sous l'influence de l'aimantation.

Toutefois, si l'on fait passer la décharge entre une boule de laiton et une boule de fer placée à l'extrémité d'une tige de fer, de manière à pouvoir être aimantée, on observe, au moment de l'aimantation, un mouvement de dépression ou d'élévation dans l'atmosphère lumineuse qui

entoure la boule de fer; ce mouvement tient évidemment au changement de direction qu'éprouvent les filets électriques qui rayonnent de la boule.

Mais la meilleure manière d'étudier l'action du magnétisme, dans les cas où le barreau aimanté est dans l'intérieur du gaz, consiste à se servir d'une cloche ou bocal cylindrique de 16 centimètres de diamètre sur 20 centimètres de hauteur, dans l'axe duquel est placée une tige ~~de fer~~ doux de 3 centimètres de diamètre environ, dont le sommet arrondi est situé au milieu même de l'axe du cylindre. Cette tige est implantée dans un disque circulaire qui sert à fermer le local. Un anneau métallique de 12 centimètres de diamètre environ, formé d'un fil de 3 à 4 millimètres de diamètre, et ayant pour centre le sommet de la tige de fer, est situé dans un plan perpendiculaire à l'axe du bocal; cet anneau communique, au moyen d'une tige recouverte d'une couche isolante qui lui est soudée, avec l'un des pôles de l'appareil Ruhmkorff, tandis que l'autre pôle est mis en communication, extérieurement au bocal, avec l'extrémité de la tige de fer doux qui, dans l'intérieur du bocal, est aussi recouverte d'une couche isolante, sauf à son sommet. C'est entre ce sommet et l'anneau dont il est le centre que s'échappe la décharge. Il suffit maintenant, pour aimanter la tige de fer doux, de la mettre en contact par son extrémité extérieure avec le pôle d'un électro-aimant, en ayant soin de placer entre deux une lame mince de caoutchouc pour servir de couche isolante, de façon que tout l'appareil soit bien isolé.

Le bocal cylindrique est fermé également à celle de ses deux extrémités où ne se trouve pas la tige de fer doux, et il y est muni de deux robinets, dont l'un sert à faire le vide et à faire entrer un gaz qui est raréfié plus ou moins, et dont l'autre, construit suivant le mode de Gay-Lussac, permet d'introduire dans le ballon une quantité plus ou moins grande d'une vapeur quelconque.

J'ai fait un très-grand nombre d'expériences avec ce bocal en le remplissant successivement d'air atmosphérique, d'azote et d'hydrogène à divers degrés de raréfaction, ces gaz tantôt parfaitement secs, tantôt renfermant une proportion plus ou moins grande de vapeur, soit d'eau, soit d'alcool.

L'air atmosphérique et l'azote secs donnent des résultats presque identiques, avec cette différence que la lumière est plus vive et plus nette avec l'azote. Si l'on prend le fer doux pour électrode positive et l'anneau pour électrode négative, on voit le jet lumineux former à un certain degré de raréfaction une espèce d'enveloppe rouge-pêche autour du sommet de fer doux, et une gaîne d'un violet pâle sur un arc d'un plus ou moins grand nombre de degrés autour de l'anneau. A une pression très-faible, cette gaîne entoure l'anneau entier, tandis que le sommet du fer doux est enveloppé complétement d'une auréole rose d'où s'échappe un jet très-court de la même nuance et ayant la forme d'une grosse virgule. On voit parfaitement, quand on aimante le fer doux, cette virgule tourner dans un sens ou dans l'autre, suivant celui de l'aimantation, avec l'auréole rose d'où elle émane. On voit également tourner la gaîne violette qui entoure l'anneau, dans le même sens que l'auréole rose, quoiqu'elles soient séparées par un espace complétement obscur. En changeant la direction des décharges, on aperçoit à l'électrode négative une enveloppe violette qui ne recouvre toute la surface du sommet de la tige de fer doux que lorsque le gaz est très-raréfié, et à l'électrode positive des points brillants séparés les uns des autres par une lueur rosée qui entoure l'anneau tout entier et d'où émanent quelques stratifications régulières concentriques intérieurement à l'anneau. Quand le gaz n'est pas très-raréfié, on voit partir de l'anneau un jet lumineux qui aboutit au sommet de la tige centrale de fer doux, dont il n'est séparé que par un petit espace noir, et qui éprouve un mouvement

de rotation dans un sens ou dans l'autre, comme une aiguille de montre, suivant le sens de l'aimantation. Dans ce cas, il n'y a qu'une portion du sommet de la tige de fer doux qui soit recouverte de la couche violette, et ce segment lumineux tourne avec le jet brillant.

J'ai fait un très-grand nombre d'expériences, dans les conditions que je viens d'indiquer, avec l'air atmosphérique, avec l'azote et avec l'hydrogène, soit secs, soit plus ou moins chargés de vapeurs ; je vais en donner sommairement la description, en faisant ici remarquer d'abord que, quel que soit le gaz et son degré d'élasticité, qu'il soit sec ou imprégné de vapeur, la vitesse de rotation est toujours beaucoup plus grande quand c'est l'anneau qui sert d'électrode positive que lorsqu'il est la négative, et que cette rotation, qui augmente de vitesse à mesure que la tension diminue, cesse d'être appréciable à une tension beaucoup moindre dans le second cas que dans le premier.

Dans les premières expériences que j'avais faites, j'avais fait usage d'un grand ballon de 25 centimètres de diamètre, dans lequel l'anneau avait 20 centimètres de diamètre et la tige de fer doux centrale 3. Ce ballon était muni de deux tubulures : l'une servait à introduire la tige de fer doux, dont le sommet atteignait le centre du ballon et dont l'extrémité inférieure ressortait de la tubulure, de manière à pouvoir reposer sur la surface polaire d'un électro-aimant ; l'autre tubulure était fermée par un robinet qui servait à introduire le gaz et la vapeur, et d'où partait un conducteur isolé qui portait l'anneau et permettait de le mettre dans le circuit. La décharge passait ainsi entre le sommet de la tige de fer doux et l'anneau métallique.

Ce ballon était rempli d'air raréfié à 4 millimètres ; la décharge se faisait sous forme d'un jet qui tournait avec une vitesse de 60 tours par minute quand l'anneau était positif, et de 20 tours quand il était négatif. La pression étant de 6 millimètres, la vitesse n'a plus été que de

40 tours par minute dans le premier cas, et de 20 tours dans le second. Enfin, avec de la vapeur d'alcool, la pression étant de 5 millimètres, la vitesse a été respectivement de 22 et de 11 tours par minute.

Après ces premières expériences qui m'avaient mis sur la voie de ce genre de recherches, j'ai repris cette étude en me servant du bocal de 20 centimètres sur 16 que j'ai décrit plus haut. Voici d'abord les résultats que j'ai obtenus avec l'air atmosphérique sec :

	Nombre de tours dans une minute.	
Pression.	Anneau positif.	Anneau négatif.
16mm	55	36
12	83	55
9	99	63
6	»	100
3	»	128
2	»	»

A 9 millimètres, l'anneau servant d'électrode positive, il n'y a déjà plus de jet, mais bien un épanouissement du jet formant un secteur de 30 à 45 degrés; c'est ce secteur qui obéit au mouvement de rotation, comme le jet y obéissait auparavant; mais il s'agrandit à mesure que la pression diminue, et à 6 millimètres il forme une nappe circulaire complète: c'est alors que la rotation, qui avait jusque-là augmenté de rapidité, n'est plus sensible. Quand l'anneau sert d'électrode négative, il se couvre d'une gaîne violette dont l'amplitude augmente également à mesure que la pression diminue, mais qui n'occupe encore que la moitié de la circonférence de l'anneau sous la pression de 4 millimètres. On la voit tourner très-rapidement; mais, à la pression de 2 millimètres, elle occupe toute la circonférence de l'anneau, et il n'y a plus de rotation sensible. Au sommet de la tige de fer doux aimantée, il y a une auréole rosée d'où, comme nous l'avons dit, s'échappe en un point un jet très-court en forme de virgule, qui tourne avec la gaîne violette dont il est séparé par un intervalle obscur très-considérable.

Il faut remarquer qu'à la pression de 6, de 4 et même quelquefois de 3 millimètres, il arrive le plus souvent, quand l'anneau sert d'électrode positive, que, au premier moment où le circuit est formé, il part un jet qui tourne trop rapidement pour qu'on puisse mesurer sa vitesse de rotation, mais qui bien vite s'épanouit pour former d'abord, pendant quelques instants, un secteur qui continue à tourner, et bientôt une nappe circulaire complète qui ne manifeste plus aucun mouvement apparent.

Il ne faut pas croire que l'action du magnétisme soit nulle quand le gaz est trop raréfié pour qu'il y ait encore une rotation sensible. Cette action se manifeste sous une autre forme, comme cela résulte d'expériences faites sous la pression de 3 à 2 millimètres. Ainsi, si l'anneau sert d'électrode négative, on voit, au moment où l'on aimante le fer doux, la gaîne violette qui l'entoure s'abaisser sensiblement, et être soulevée à l'instant où l'on désaimante. Si, au contraire, l'anneau sert d'électrode positive, la nappe rosée qui remplit l'intervalle entre l'anneau et le sommet de la tige de fer centrale est soulevée, ainsi que la nappe violette qui s'échappe de ce sommet au moment de l'aimantation, et abaissée à l'instant de la désaimantation.

Voici une expérience plus complète avec l'*azote sec*, qui montre que la rotation commence à se manifester à de plus fortes pressions quand l'anneau est positif que lorsqu'il est négatif.

	Nombre de tours dans une minute.	
Pression.	Anneau positif.	Anneau négatif.
35mm	12	»
29	27	»
21	45	36
16	67	51
12	99	59
8	115	70
6	»	115
5	»	150

A 4 millimètres la rotation est trop rapide pour qu'on puisse observer sa vitesse; à 3 millimètres, elle paraît cesser complétement. L'auréole rosée est très-vive quand le sommet de la tige de fer doux est positif. Du reste, quand il n'y a plus de rotation, on observe, comme avec l'air atmosphérique, un mouvement de dépression et d'ascension sous l'influence de l'aimantation.

La présence de la vapeur modifie en quelques points importants les résultats qu'on obtient avec les gaz secs. Voici une expérience faite avec de l'air ordinaire amené à la pression de 2 millimètres, et dans lequel on a introduit de la vapeur d'eau en quantités successives, de manière à augmenter cette pression uniquement par l'effet de la présence de la vapeur :

	Nombre de tours dans une minute.	
Pression.	Anneau positif.	Anneau négatif.
2^{mm}	»	»
4	»	»
6	»	92
8	140	70
10	120	52
12	90	50
14	80	48

On voit qu'à pression égale la vitesse de rotation est plus rapide avec de la vapeur d'eau qu'avec l'air sec, ce qui tient probablement à ce que la décharge électrique est transmise plus facilement. Avec de l'air extérieur d'une humidité moyenne, on a, avec la pression de 14 millimètres, 72 tours au lieu de 80, l'anneau étant positif, et 44 au lieu de 48, l'anneau étant négatif.

Mais le fait le plus caractéristique qu'a produit la présence de la vapeur d'eau est la division, sous l'influence du magnétisme, du jet unique en plusieurs petits jets distincts, équidistants, qui tournent comme les rayons d'une roue. Cette division ne s'observe que lorsque l'anneau sert d'élec-

trode positive. A la pression de 6 millimètres, le jet unique commence par tourner, puis s'épanouit, et la rotation n'est plus sensible; mais à la pression de 8, de 10 et de 12 millimètres, ce jet, dès que sa rotation commence sous l'action du magnétisme, se divise en cinq ou six jets qui tournent, ainsi que je l'ai dit, comme les rayons d'une roue; tandis que, lorsque l'air est sec, le jet ne se divise jamais ; mais seulement, sous une pression faible, il s'épanouit en un secteur ou en un cercle dont toutes les parties sont continues.

Quand l'anneau est négatif, on remarque bien, lorsqu'il y a de la vapeur, que le jet qui part du sommet de la tige de fer doux présente dans sa portion de contact avec le fer, au moment où ce fer est aimanté, au lieu d'une surface continue, une série de petits points brillants qui semblent les points de départ d'autant de petits jets trop peu distincts. C'est donc simplement une dilatation ou épanouissement qu'éprouve, dans la partie où il est en contact avec le fer, ce jet qui ne se subdivise pas en plusieurs filets.

La vapeur d'alcool produit exactement le même effet que la vapeur d'eau. Le jet unique est, dans ce cas, beaucoup plus brillant qu'avec l'air sec ou avec la vapeur d'eau; il présente de belles stratifications qui lui donnent tout à fait l'apparence d'une chenille. L'aimantation l'épanouit et le divise en plusieurs jets bien plus larges que ceux qu'on observe avec la vapeur d'eau. Toutefois, si le diamètre de l'anneau est trop considérable, supérieur à 15 centimètres par exemple, la subdivision du jet ne s'opère que difficilement, à moins que l'intensité de la décharge et celle de l'aimantation ne soient très-considérables.

Voici une expérience dans laquelle, le gaz raréfié étant de l'hydrogène, on y a introduit différentes doses successives de vapeur d'alcool. La pression du gaz sec et pur était, en commençant, de 5 millimètres; à cette pression, comme nous le verrons dans l'instant, l'hydrogène transmet la dé-

charge uniquement sous forme d'une nappe lumineuse. On a dès lors augmenté la pression uniquement au moyen de la vapeur d'alcool, et on a obtenu les résultats suivants :

Pression.	Nombre de tours dans une minute.	
	Anneau positif.	Anneau négatif.
7mm	nappe lumineuse	92
10	80	52
12	64	48
15	48	38
18	40	32
22	30	25
27	24	18
36	12	10
38	12	10

La division en jets distincts plus ou moins nombreux s'est manifestée lorsque l'anneau était l'électrode positive.

Quand on prend l'hydrogène pur et sec pour le milieu dans lequel s'opèrent les décharges, on obtient très-difficilement les phénomènes de rotation. A des pressions un peu fortes, comme celles de 128 millimètres, on a bien des jets, mais ces jets sont trop discontinus pour que l'aimant puisse agir sur eux. A 90 millimètres, j'ai obtenu un petit jet sous forme d'un filet blanc-bleuâtre qui, l'anneau étant positif, a tourné à raison de 35 tours par minute; mais, au bout de quelques instants, il s'est subdivisé en une multitude de petits jets irréguliers, et la rotation n'a plus été sensible. Jusqu'à 40 millimètres, l'action de l'aimant a été peu prononcée; à 30 millimètres, l'anneau négatif s'est recouvert de petites gaînes violettes, espacées également et qui semblaient éprouver, au moment où l'on aimantait, une tendance à se mouvoir dans un sens ou dans l'autre, suivant le sens de l'aimantation. Il en est de même des petits points brillants également espacés et très-rapprochés dont se couvre l'anneau quand il est positif. A 5 milli-

mètres, et encore mieux à 3 et à 2, l'anneau se recouvre en entier, quand il est négatif, d'une belle gaîne violette qui se rétrécit sous l'influence de l'aimant; le sommet de la tige de fer, qui est alors positif, présente autour de lui une belle auréole d'un blanc légèrement rosé, de 3 centimètres de largeur, et stratifiée d'une manière très-prononcée. L'aimantation rétrécit notablement l'auréole et en resserre les stries sans en diminuer le nombre; elle la relève en même temps qu'elle lui donne une forme de poire reposant par sa base sur le pôle magnétique. Quand c'est ce pôle qui est l'électrode négative, il s'en dégage, comme nous l'avons vu, une houppe magnifique de couleur violette, qui se redresse sous l'action de l'aimant.

Tous les phénomènes que nous venons de décrire montrent d'une manière frappante les différences moléculaires que présentent entre eux, même à un degré avancé de raréfaction, les divers fluides élastiques. Ainsi, dans l'hydrogène, quoique ce gaz soit très-bon conducteur de l'électricité, les jets électriques ne peuvent obéir que difficilement et à peine à l'action de l'aimant, probablement à cause du peu de densité du gaz. Dans l'air et dans l'azote il en est tout autrement, et mieux encore quand ces gaz sont humides. La propriété singulière que possède le jet électrique de se diviser en plusieurs petits jets distincts, au lieu de s'épanouir, sous l'influence de l'aimantation, quand le milieu qui le transmet renferme une plus ou moins grande quantité de vapeur, semblerait indiquer dans la vapeur une plus grande cohésion que dans les gaz proprement dits, si tant est que l'on puisse employer le mot de *cohésion* quand il s'agit de fluides élastiques aussi raréfiés. Il serait également possible que cette division en jets fût le résultat d'une illusion d'optique due à une succession très-rapide de jets émanés de différents points, et qui en réalité ne seraient pas simultanés. C'est un point à examiner.

Quoi qu'il en soit, il est évident que l'étude de la strati-

fication de la lumière électrique et de l'action de l'aimant sur les décharges dans les différents milieux gazeux montre entre ces milieux des différences qui ne peuvent tenir qu'à leur différence de constitution moléculaire. La densité paraîtrait, en particulier, avoir une grande influence sur cet ordre de phénomènes, puisque nous voyons l'hydrogène les manifester à un si faible degré, tandis que les vapeurs d'eau, et surtout celles d'alcool et d'éther, les présentent d'une manière si prononcée. La nature propre des fluides élastiques, plus ou moins résistante à la transmission de l'électricité, doit sans doute jouer aussi un rôle. Il ne serait donc pas impossible qu'on pût trouver dans l'étude plus détaillée et plus approfondie des phénomènes qui viennent de nous occuper, et plus particulièrement de ceux qui sont relatifs à l'action de l'aimant sur les courants électriques qui se propagent dans les fluides élastiques très-raréfiés, un moyen d'obtenir quelques notions nouvelles sur la constitution physique des corps et sur la manière dont s'y opère la propagation de l'électricité.

§ III. — *Addition aux recherches qui précèdent.*

Les expériences décrites dans les §§ I et II avaient déjà été publiées en grande partie dans les *Mémoires de la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève* (t. XVII, 1re partie), quand dernièrement j'ai de nouveau repris le sujet et obtenu quelques résultats qui n'ont point encore été publiés et qui me paraissent présenter quelque intérêt en jetant un nouveau jour sur la nature de ces phénomènes.

J'ai commencé par prendre deux bocaux parfaitement semblables à celui avec lequel j'avais fait mes premières expériences et que j'ai décrit plus haut (p. 167), et je les ai placés de manière que la décharge de l'appareil Ruhmkorff pût tantôt se bifurquer entre eux, tantôt les traverser

successivement. Dans le premier cas, lors même qu'on avait soin de donner à l'air dans tous les deux, autant que possible, le même degré de raréfaction, il était très-difficile d'obtenir que la décharge se partageât également entre les deux, du moins pendant un temps un peu appréciable. Elle cessait, au bout d'un instant, de passer dans l'un pour passer tout entière dans l'autre; puis si, après avoir interrompu un moment la transmission de l'électricité, on rétablissait la communication, alors il arrivait souvent que celui des bocaux qui avait transmis la décharge ne la transmettait plus, et réciproquement. Ces alternatives proviennent très-probablement de la difficulté qu'il y a d'établir et encore plus de conserver une parfaite identité entre les deux milieux gazeux malgré tous les soins qu'on y a mis au début, des différences de température ou d'arrangement moléculaire survenant bien vite.

Quand la décharge traverse successivement les deux bocaux au lieu de se bifurquer entre eux, la rotation a lieu avec la même vitesse dans chacun, si on a eu soin de donner à l'air, dans tous les deux exactement, le même degré de raréfaction. Une petite différence se fait sentir seulement dans les pressions très-faibles, ce qui tient à ce que l'influence de la non-identité parfaite est plus sensible à ces pressions.

	Nombre de tours dans 15 secondes dans les deux bocaux également.	
Pression.	Anneau positif.	Anneau négatif.
12mm	14	12
10	18	14
8	22	16
6	29	21

Ainsi à 4 millimètres de pression, on a eu dans l'un des bocaux pour le nombre de tours dans quinze secondes, l'anneau étant positif, 36, et dans l'autre 38.

En continuant à placer les deux bocaux successivement dans le circuit, on a obtenu les résultats suivants quand on a fait varier la raréfaction dans l'un, sans la changer dans l'autre.

La pression dans l'un des bocaux est restée constamment de 14 millimètres, et la vitesse de rotation a été de 14 tours dans quinze secondes, l'anneau étant positif, et de 12 l'anneau étant négatif. Cette vitesse a légèrement augmenté quand la raréfaction de l'air du second bocal est arrivée à 4 millimètres; elle est demeurée de 16 et de 13 tours dans quinze secondes, suivant que l'anneau était positif ou négatif; ce léger accroissement était évidemment dû à l'augmentation d'intensité du jet électrique résultant de la diminution de résistance qu'il éprouvait en traversant l'air du bocal à pression variable. Quant à ce dernier, la vitesse de rotation a augmenté notablement à mesure que la pression diminuait, comme on peut s'en assurer par le tableau suivant :

	Nombre de tours dans 15 secondes.	
Pression.	Anneau positif.	Anneau négatif.
10^{mm}	16	12
8	20	15
6	24	16
4	33	22
3	Rotation trop rapide pour être mesurée.........	30

On a continué à se servir des deux bocaux; on a raréfié l'air autant que possible dans l'un, et on y a introduit de la vapeur d'eau; dans l'autre, on a conservé de l'air très-sec à la pression de 10, 12 ou 14 millimètres. Tant que la pression de la vapeur est inférieure à celle de l'air, la rotation y est plus rapide. Elle diminue rapidement à mesure que la pression augmente à partir de 4 millimètres, où elle est de 33 tours dans quinze secondes l'anneau étant positif, et de 20 l'anneau étant négatif; à 6 millimètres, elle est de

26 et 15; à 12 millimètres, de 16 et 12; elle est aussi de 16 et 12 dans le bocal plein d'air raréfié à 12 millimètres également. Il semblerait résulter de là que, à force élastique égale, la vitesse de rotation serait la même dans l'air et dans la vapeur d'eau.

Pour bien m'assurer s'il en est ainsi, j'ai commencé, en remettant les deux bocaux parallèlement dans le circuit, de manière que le jet électrique se bifurquât entre eux, par chercher quel était le degré de raréfaction qu'il fallait donner à l'air pour que sa résistance fût égale à celle exercée par la vapeur d'eau d'une certaine pression. J'ai trouvé ainsi que de l'air à la pression de 7 millimètres avait la même conductibilité électrique que de la vapeur à 13 millimètres. Cependant, un jet électrique de même intensité faisait, dans le premier milieu, 49 (anneau positif) et 25 (anneau négatif) tours dans quinze secondes, tandis qu'il n'en faisait que 31 et 17 dans le second. Ce résultat prouve que la vitesse de rotation ne dépend pas seulement de l'intensité du jet électrique, mais aussi et pour beaucoup de la constitution moléculaire du milieu gazeux.

Par contre, si, sans s'inquiéter de la différence de conductibilité, on place les deux bocaux l'un à la suite de l'autre dans le circuit, de manière qu'ils soient traversés nécessairement par le même jet électrique, on trouve que la vitesse de rotation est la même quand la pression est la même dans l'air raréfié et dans la vapeur aqueuse.

Air et vapeur d'eau à la même pression.

	Nombre de tours dans une minute.	
Pression.	Anneau positif.	Anneau négatif.
10^{mm}	50	20
13	32	17

Chacune de ces expériences a été faite trois fois et a toujours donné le même résultat.

Ainsi, c'est donc quand la force élastique et non quand la résistance électrique est semblable, que la vitesse de rotation d'un même jet électrique est égale sous l'influence de deux électro-aimants de même force, dans l'air sec et dans la vapeur aqueuse. Des essais faits avec la vapeur d'alcool n'ont pas donné des résultats tout à fait aussi concluants. Ainsi, à la pression de 10 millimètres, on a bien eu 17 tours par minute dans chacun des deux milieux, l'anneau étant négatif; mais l'anneau étant positif, on a eu 30 tours dans l'air et 20 dans la vapeur d'alcool. A la pression de 6 millimètres, on a eu, l'anneau étant négatif, 24 tours par minute dans l'air et dans la vapeur d'alcool, et, l'anneau étant positif, 30 dans les deux milieux également. Il semblerait donc que, lorsque la pression diminue, on se rapproche de l'égalité.

Dans les expériences précédentes, on plaçait les deux bocaux, exactement semblables sous le rapport des dimensions et du mode de construction, chacun sur l'une des deux surfaces polaires d'un fort électro-aimant; de cette façon, on était certain que l'intensité du magnétisme des tiges de fer doux placées intérieurement dans les bocaux était bien la même. On a plus tard remplacé dans l'un des bocaux la tige de fer doux par une tige de laiton de même forme et de même dimension. On a placé le bocal ainsi modifié sur l'une des surfaces polaires de l'électro-aimant, et la rotation a eu lieu comme auparavant, uniquement par l'influence du pôle même de l'électro-aimant. Pour étudier l'effet de ce changement, les deux bocaux, dont l'un avait la tige de laiton et l'autre avait gardé celle de fer doux, ont été mis à la suite l'un de l'autre dans le circuit, tous les deux étant posés respectivement sur les surfaces polaires de l'électro-aimant et remplis d'air sec raréfié à divers degrés; cet air était, en conséquence de la disposition des deux bocaux, traversé dans chacun par la même décharge. Voici les résultats obtenus :

Pression.	Nombre de tours dans 15 secondes. Tige en fer. Anneau (+)	Tige en fer. Anneau (—)	Tige en laiton. Anneau (+)	Tige en laiton. Anneau (—)
20mm	20	12	10	9
18	20	12	11	10
16	24	13	12	11
14	28	14	14	13
12	32	14	18	15
10	38	16	20	19
8	46	19	21	22
7	49	22	22	26
6	56	27	24	30
5	59	48	26	34
4	»	70	»	40

Dans une autre série d'expériences, on a obtenu avec le bocal à tige de laiton, pour 8 millimètres de pression, 25 tours dans quinze secondes, quel que fût le sens du courant, d'où l'on peut conclure qu'à cette pression la vitesse est sensiblement la même pour le cas où l'anneau est négatif et pour celui où il est positif. On peut dire qu'il en est de même pour les pressions supérieures où la différence, quoique toujours dans le même sens, est trop faible pour avoir de l'importance. Pour une pression plus faible, la vitesse est plus grande si l'anneau est négatif que s'il est positif, contrairement à ce qui a lieu avec le bocal à tige de fer, et la différence va en croissant à mesure que la pression diminue.

Remarquons que la vitesse absolue est toujours plus considérable dans le bocal à tige de fer, ce qui tient à ce que, le pôle magnétique étant à l'extrémité de la tige, il est bien plus rapproché du jet électrique. Mais il y a plus : la vitesse de rotation dans le bocal à tige de laiton augmente quand, la tige de fer doux de l'autre bocal n'étant pas aimantée, il n'y a pas de rotation dans ce dernier, lors même que le jet

électrique le traverse comme auparavant; condition facile à obtenir en enlevant le bocal à tige de fer de dessus la surface polaire, et en le plaçant à une distance suffisante de l'électro-aimant pour qu'il n'en soit pas influencé, toutes les autres circonstances de l'expérience restant les mêmes.

Ainsi, dans la dernière expérience que j'ai citée, on avait eu, les deux bocaux étant respectivement sur les deux surfaces polaires de l'électro-aimant et l'air étant raréfié à 8 millimètres dans tous les deux, 25 tours dans un quart de minute dans le bocal à tige de laiton, l'anneau étant positif ou négatif; tandis que dans le bocal à tige de fer, on avait eu 46 tours l'anneau étant positif, et 22 l'anneau étant négatif. En enlevant le bocal à tige de fer de dessus l'électro-aimant, on a eu, dans le bocal à tige de laiton, 29 et 30 au lieu de 25; le jet passait bien à travers le bocal à tige de fer, mais il n'y avait plus de rotation dans ce bocal, la tige n'étant plus aimantée.

Cette influence ne se fait sentir qu'autant que la pression est faible, de 8 ou 10 millimètres et au-dessous, et que dans le bocal à tige de fer l'anneau est positif. Elle tient très-probablement à ce que, dans ce cas, le fer doux servant l'électrode négative, son aimantation, en condensant le jet électrique dans la position de ce jet voisine de l'électrode négative, augmente sa résistance électrique et diminue par conséquent l'intensité de la décharge (1). Cet effet est indépendant du sens de l'aimantation; il ne dépend que de la direction de la décharge. Quant à la vitesse de rotation du jet dans le bocal à tige de laiton, elle est, jusqu'à un certain point, indépendante du sens de la décharge dans ce bocal quand il n'y a pas d'aimantation dans

(1) Nous avons déjà vu au commencement de ce Mémoire l'influence considérable qu'exerce sur la résistance électrique d'un milieu gazeux raréfié le voisinage d'un pôle magnétique, surtout quand ce pôle est placé près de l'électrode négative de la décharge transmise à travers un tube.

l'autre. Toutefois, quand la décharge est faible, j'ai cru m'apercevoir qu'il y a à 8 et même à 6 millimètres de pression, lors même que la tige de fer doux du second bocal n'est pas aimantée, une différence dans la vitesse de rotation du jet dans le bocal à tige de laiton, suivant que l'anneau est positif, cas où la vitesse est moindre, ou qu'il est négatif, cas où la vitesse est un peu plus considérable. Il est inutile de rappeler que c'est le contraire de ce qui a lieu dans le bocal à tige de fer aimantée.

Du reste, l'influence de l'aimantation peut être rendue sensible en mettant dans le circuit, avec le bocal à tige de laiton, un œuf électrique au lieu du bocal à tige de fer. Une des tiges entre lesquelles s'échappe le jet électrique dans l'œuf est en fer doux, et, dès qu'on aimante ce fer, on voit, s'il sert d'électrode négative, la vitesse de rotation diminuer dans le bocal à tige de laiton comme précédemment; ce qui tient aussi dans ce cas à ce que l'aimantation en condensant le jet augmente la résistance, et diminue par conséquent la force du jet électrique.

Il y a encore, je le reconnais, une étude à faire sur ces phénomènes; j'espère ne pas tarder à l'aborder : ce que j'en publie aujourd'hui n'est qu'un premier essai que je fais connaître surtout pour attirer l'attention des physiciens sur ce sujet intéressant.

(*Arch. des Sciences phys. et natur. de la Bibl. univ.*, décembre 1866.)

SUR LE VERRE;

Par M. J. PELOUZE.

Le verre dont il est question dans la première partie de cette Note est formé de silice, de soude et de chaux; mais, comme on l'obtient dans des creusets en argile, il contient un peu d'alumine et d'oxyde de fer. Cette dernière base provient aussi du sable, du calcaire et du fondant (carbonate ou sulfate de soude). Enfin, on y rencontre encore et toujours, comme je l'ai dit ailleurs, une petite quantité de sulfate de soude.

La soude qui sert de fondant au sable et à la chaux est fournie tantôt par le carbonate, tantôt par le sulfate de soude. Dans le premier cas, la composition est ordinairement la suivante :

Sable blanc..................	290
Carbonate de soude............	100
Carbonate de chaux............	50

ce qui donne un verre formé de :

Silice......................	77,04
Soude......................	15,51
Chaux......................	7,41

Dans le second cas, la composition est faite avec :

Sable blanc..................	270
Sulfate de soude..............	100
Carbonate de chaux............	100
Charbon de bois...............	6 à 8

ce qui fournit un verre formé de :

Silice......................	73,05
Soude......................	11,79
Chaux......................	15,16

Ces deux verres sont ceux qu'on fabrique dans les glaceries de Saint-Gobain.

Il était intéressant, aussi bien sous le rapport industriel qu'au point de vue théorique, de rechercher combien on pourrait introduire de sable dans ce verre.

Les qualités extraordinairement réfractaires des creusets, et la température excessivement élevée des fours mis à ma disposition, me permettaient de tenter ces expériences, dont le résultat, quel qu'il fût, devait être intéressant.

Je n'entrerai pas ici dans les détails des essais que j'ai tentés; je me bornerai à dire que j'ai pu élever successivement la proportion de sable jusqu'à 400 parties, au lieu de 270 et 290.

Le verre fait avec 400 parties de sable, 100 de carbonate de soude et 50 de carbonate de chaux est formé de :

Silice	82,24
Soude	12,01
Chaux	5,75
	100,00

Celui qui a été fabriqué avec 400 de sable, 100 de sulfate de soude et 100 de carbonate de chaux est formé de :

Silice	80,07
Soude	8,73
Chaux	11,00
	100,00

Si, au lieu de 400, on emploie seulement 350 parties de sable pour 100 de sulfate de soude et 100 de carbonate de chaux, le verre présente la composition suivante :

Silice	77,80
Soude	9,70
Chaux	12,50
	100,00

On a fait une glace de 12 mètres de superficie et de 11 à

12 millimètres d'épaisseur, dans les conditions du travail journalier d'un four à gaz, avec la composition suivante, qui est la même que la précédente :

Sable de Chamery...............	350^{kil}
Sulfate de soude................	100
Carbonate de chaux.............	100
Arsenic........................	1
Calcin.........................	0
Charbon.....................	6,5

Ce mélange a été introduit dans un pot bien placé dans le four. La première fonte a duré environ une heure et demie de plus que dans les pots voisins; à la fin de la deuxième fonte, le retard était à peu près d'une heure. Il n'a pas été fait de troisième enfournement. Au moment de la coulée, le verre n'était pas fin et contenait beaucoup de *pierres de sable*. Le pot a été laissé dans le four et a supporté la chaleur du travail suivant. Au moment du troisième enfournement des autres creusets, le verre était fin et le pot a reçu un peu de composition.

Ce verre a fait la première glace; il était notablement plus dur que celui des pots voisins, bien transparent, mais renfermant quelques *pierres de sable*. Le pot a été remis au four, puis jeté après la coulée. Le verre adhérent aux parois était, après le refroidissement, entièrement laiteux; un morceau trouvé sur le chariot à rouleau était légèrement opalin. La glace faite avec ce verre a été retirée de la carcaise au bout de quatre jours. Le recuit s'est opéré dans les mêmes conditions que celui des autres glaces.

Les parties reposant sur les points les plus chauffés de la carcaise avaient subi un commencement de dévitrification annoncé par une teinte opaline; les autres avaient conservé leur transparence.

Un morceau de cette glace porté à la température à laquelle le verre commence à se ramollir se dévitrifie rapidement et d'une manière complète.

Quant au verre au carbonate dans la composition duquel on avait introduit 400 parties de sable, il avait été recuit dans une arche, à une température un peu plus élevée que celle de la carcaise, et on l'avait trouvé entièrement opaque et dévitrifié; il ressemblait à du biscuit de porcelaine. J'ai constaté qu'il ne contenait plus que 3 à 4 millièmes de sulfate de soude, au lieu de 2 pour 100 que renferme, en général, le verre de composition ordinaire. On devait s'attendre à ce résultat.

M. Baille a bien voulu, à ma prière, examiner sous le rapport de la réfraction le verre dans la composition duquel entrent 350 parties de silice pure. Ce verre est très-beau, quoique possédant une légère opalescence. Il donne un spectre très-net et les raies sont bien visibles; mais, à défaut du soleil, on n'a pu déterminer que les indices de réfraction de trois raies : l'une rouge, fournie par une étincelle électrique traversant un tube d'hydrogène et coïncidant presque avec la raie C de Frauenhofer; la seconde jaune, donnée par la flamme de l'alcool salé et correspondant à la raie D; la troisième bleue, fournie par l'étincelle électrique à travers le tube d'hydrogène et coïncidant avec F. M. Baille a obtenu ainsi les nombres suivants :

Raie rouge................	1,51500
Raie jaune..................	1,517543
Raie bleue.................	1,523599
Indice moyen..............	1,520571
Coefficient de dispersion......	0,00166

Ce verre est donc un crown d'un faible pouvoir réfringent, et par suite très-convenable pour les lentilles de microscope.

Le verre ordinaire de Saint-Gobain donne les nombres :

Raie rouge.................	1,524815
Raie jaune.................	1,527430
Raie bleue.................	1,533746
Indice moyen...............	1,530588
Coefficient de dispersion.......	0,00169

Les deux verres ont donc à peu près la même dispersion; mais le verre chargé de silice est moins réfringent que le crown ordinaire de Saint-Gobain.

Les expériences sur le recuit du verre très-siliceux ont été faites un grand nombre de fois, et toujours on a obtenu des matières remarquables par la facilité avec laquelle elles se dévitrifient, d'où résulte pour le fabricant l'impossibilité d'augmenter la proportion de sable consacrée par une longue expérience dans la composition du verre à base de soude ou de chaux. S'il la dépassait, ne fût-ce que de quelques centièmes seulement, il courrait le risque de voir son verre devenir galeux ou tout au moins opalin pendant le travail qu'il lui fait subir.

Si, au contraire, il mettait moins de sable dans sa composition, il obtiendrait, comme on le sait, un verre ayant moins de tendance à se dévitrifier, et plus fusible, moins dur et plus altérable.

Il y a une double conséquence à tirer de ces observations, c'est que, d'une part, les verriers ont depuis longtemps fixé avec une grande habileté les proportions de sable donnant les meilleurs verres, et que, de l'autre, les matières vitrifiables perdent d'autant plus facilement leur transparence qu'elles sont plus chargées de silice.

Verre à base d'alumine.

On rencontre l'alumine dans tous les verres, parce que dans toutes les fabriques on se sert exclusivement de creusets d'argile, qui sont attaqués par les *compositions*.

Les verres communs contiennent en général plus d'alumine que les verres blancs. M. Berthier en a trouvé 10,5 pour 100 dans le verre de Saint-Étienne, et M. Dumas jusqu'à 14 pour 100 dans un autre verre du commerce.

On attribue généralement à l'alumine la propriété qu'aurait le verre à bouteilles de se dévitrifier plus facilement que le verre d'une composition plus simple, tel que

les verres à glace et à vitre. Mais, outre qu'il n'est pas démontré que ce défaut existe à un plus haut degré dans le verre à bouteille, on va voir que l'expérience directe semble plutôt conduire à une conclusion contraire et confirmer l'assertion que j'ai émise, que les phénomènes de dévitrification sont surtout dus, toutes choses égales d'ailleurs, à de fortes proportions de silice.

J'ai fabriqué un verre d'alumine de la composition la plus simple possible en fondant un mélange de cette base et de silice, au moyen du carbonate de soude.

J'ai opéré sur 250 parties de sable, 100 de carbonate de soude et 25 d'alumine pure et sèche. Mais il est impossible d'obtenir un affinage complet, même après avoir maintenu le creuset pendant cent vingt heures dans un four à gaz qu'on a porté à la plus haute température.

Le verre alumineux est blanc, bien transparent et d'une densité de 2,380; il est donc beaucoup plus léger que le verre à glace. Sa composition est la suivante :

Silice	75,00
Soude	17,40
Alumine	7,60
	108,00

J'ai fait, d'un autre côté, des verres d'un travail plus facile en ajoutant du carbonate de chaux à des mélanges de sable, de carbonate de soude et d'alumine.

A la composition suivante :

Sable	250
Carbonate de soude	100
Carbonate de chaux	50

j'ai ajouté successivement :

1°	Alumine	pure et sèche	30	parties.
2°	»	»	40	»
3°	»	»	50	»
4°	»	»	60	»
5°	»	»	80	»
6°	»	»	90	»
7°	»	»	100	»

Le n° 1 a été laissé au four vingt-quatre heures; il a donné un verre d'une fusion facile, mais d'un affinage assez lent, ce qui tient sans doute à ce que, même à une température élevée, il reste beaucoup plus pâteux que le verre non alumineux.

» J'espérais que l'alumine se comporterait comme l'oxyde de chrome avec lequel elle est isomorphe, et qu'elle se séparerait de la masse vitreuse sous forme de cristaux. Il n'en a pas été ainsi. Le verre est reste homogène et transparent.

On a exposé des fragments de ce verre à une température suffisante pour les ramollir, de manière à les mettre dans les meilleures conditions de dévitrification. Au bout de quarante-huit heures seulement, on a remarqué des indices certains de dévitrification, mais la masse intérieure restait claire.

Les n°s 2 et 3 se sont comportés à la fonte et au recuit comme le n° 1.

Le n° 4 est un peu plus pâteux est un peu plus facile à dévitrifier.

Le n° 5 ne se distingue plus du verre non alumineux : il semble se dévitrifier moins facilement que le n° 4. Après deux cent quarante heures d'exposition dans une arche chauffée jusqu'à le ramollir, le n° 5 était encore loin d'être dévitrifié, tandis que le verre à glace l'était depuis longtemps et complétement.

Le n° 6 contient des traces d'alumine non fondue, et on peut le considérer comme le plus alumineux que l'on puisse obtenir avec les matières premières et dans les conditions que j'ai indiquées.

D'après ces faits, et contrairement à l'opinion généralement admise, l'alumine ne semble pas provoquer la dévitrification, et, dans tous les cas, il est certain que le verre à base de soude ou de chaux, contenant une forte proportion d'alumine, est beaucoup plus difficile à dévitrifier que le verre à glace.

Des fragments de ce dernier verre (au sulfate ou au carbonate) ont toujours été chauffés comparativement dans des arches à côté des échantillons des silicates alumineux dont il vient d'être question.

Le verre alumineux contenant de la chaux est très-sensiblement plus coloré que celui qui n'en renferme pas. Cela tient à ce que le verre calcaire attaque plus profondément la matière des creusets que le verre alcalino-alumineux. On devait s'attendre à ce résultat, puisque l'addition d'une certaine quantité de chaux permet de faire entrer dans le verre une proportion beaucoup plus forte d'alumine.

M. Baille a encore examiné les verres alumineux cités dans cette Note sous les n[os] 2, 3, 4 et 5; malheureusement les échantillons que je lui avais remis, ceux mêmes qui avaient été exposés longtemps au rouge sombre dans le but de constater leur faculté de dévitrification, étaient chargés de bulles et de stries.

En attendant des verres alumineux plus beaux, M. Baille a déterminé avec le plus de soin possible les indices de réfraction des trois couleurs prises aux environs des raies du spectre C, D et F, et obtenu les nombres suivants :

	N° 2.	N° 3.	N° 4.	N° 5.
Lumière rouge....	1,5115	1,5120	1,5143	1,5153
» jaune....	1,5133	1,5137	1,5159	1,5167
» bleue....	1,5210	1,5211	1,5224	1,5232
Indice moyen.....	1,5172	1,5174	1,5192	1,5200
Coefficient de dispersion.........	0,00185	0,00177	0,00154	0,00153

Ces verres sont des crowns de faible pouvoir réfringent. Les deux premiers, ainsi que les deux derniers, sont presque identiques.

Un fait curieux semble résulter de ces observations : c'est qu'à mesure que les proportions d'alumine contenues dans le verre augmentent, l'indice de réfraction augmente

également et la dispersion diminue. Pour le cristal, au contraire, les pouvoirs réfringents et dispersifs augmentent en même temps, et avec la quantité de plomb qu'il contient. Toutefois ce fait ne peut pas être considéré comme démontré par ces seules expériences, car l'impureté des verres étudiés ne permettait de faire aucune mesure rigoureuse.

Verre magnésien.

La magnésie forme avec la silice et la soude un verre blanc qui ressemble au verre ordinaire.

On a obtenu un produit d'une belle fabrication en fondant ensemble :

Sable	250	parties.
Carbonate de soude	100	»
Magnésie	50	»

qui correspond à la composition suivante :

Silice	68,9
Soude	16,2
Magnésie	14,9
	100,0

Ce verre a une densité de 2,47. Il est un peu moins fusible que le verre à glace et plus pâteux. Il se dévitrifie avec une grande facilité.

On a préparé un autre verre avec le mélange suivant :

Sable	250	parties.
Carbonate de soude	100	»
Carbonate de chaux	60	»
Magnésie	50	»

qui donne un verre formé de :

Silice	65,7
Soude	15,0
Chaux	7,3
Magnésie	12,0
	100,0

Le creuset contenant ce verre a été retiré pendant le tise-froid, c'est-à-dire alors que le four est relativement froid, et on a obtenu une masse vitreuse recouverte d'une couche de cristaux très-nets.

Le recuit a rapidement donné à ce verre l'aspect de la porcelaine dégourdie.

Il faut, pour obtenir un verre entièrement transparent, le couler en plein affinage, quand il est bien fluide, et le recuire à une température aussi basse que possible.

Sa densité à + 15 degrés est 2,54.

Il résulte de ce qui précède que les verres magnésiens sont d'une dévitrification extrêmement facile, et que les calcaires magnésiens doivent être, autant que possible, écartés de la composition des verres dont le travail nécessite des recuits plus ou moins fréquents.

Les diverses expériences que j'ai sommairement décrites confirment, en les multipliant, les faits depuis longtemps connus et montrent que la silice s'unit en proportions excessivement variées avec les bases, et qu'on peut faire entrer dans un verre les oxydes les plus divers sans qu'il cesse d'être homogène après son refroidissement. Il en résulte que les formules que quelques chimistes ont cru pouvoir donner à certains verres du commerce sont sans aucune valeur, et bien plutôt mnémoniques que réellement scientifiques.

Je ferai remarquer, d'ailleurs, que l'équivalent du silicium, dont on s'est servi jusqu'en 1845 pour calculer les formules des silicates, avait été mal déterminé, et qu'il serait, en conséquence, nécessaire de les soumettre à une nouvelle révision.

La manière la plus rationnelle d'expliquer l'innombrable variété des verres dont il s'agit consiste à admettre qu'ils résultent d'un simple mélange de combinaisons définies.

Il n'y a là rien qui soit contraire aux lois des propor-

tions chimiques, et les exemples de l'ordre de ceux que je viens de citer ne sont pas rares. L'oxyde d'antimoine peut être fondu en toutes proportions avec l'acide antimonique et même avec le sulfure d'antimoine, le protoxyde de fer avec le sesquioxyde, le protoxyde de cuivre avec le bioxyde, les sulfates neutres avec les bisulfates alcalins, etc.

Berthollet, dans sa discussion si mémorable avec Proust, admettait qu'entre le maximum et le minimum d'oxydation ou de sulfuration d'un métal, il pouvait y avoir un nombre infini de degrés.

Proust, au contraire, s'appliqua à démontrer que ces idées étaient inexactes, et que les métaux ne forment, avec le soufre ou l'oxygène, qu'un très-petit nombre de combinaisons à proportions invariables; que, par exemple, tous les degrés intermédiaires que l'on avait cru obtenir entre un protoxyde MO et un bioxyde MO^2 ne sont que des mélanges de ces deux combinaisons.

Par application aux idées si nettes de Proust, dont les progrès de la Chimie n'ont fait que confirmer l'exactitude, les verres seraient formés, ainsi que je l'ai dit, par le mélange d'un petit nombre de silicates à proportions aussi fixes et aussi simples que celles des sulfures, des oxydes, des chlorures, des sulfates, etc. Il n'y aurait entre eux aucune différence, sinon que les silicates dont se composent les verres sont moins connus et plus difficiles à préparer que les composés auxquels on vient de les comparer.

Sur quelques phénomènes de coloration du verre.

Le verre fait dans un creuset de platine avec du carbonate de soude pur, du sable blanc de Fontainebleau lavé à l'acide chlorhydrique, et du marbre blanc, présente une teinte verdâtre excessivement faible, mais toujours sensible sous une épaisseur de quelques centimètres.

J'ignore si cette teinte lui est naturelle, ou s'il la doit à

des traces impondérables mais certaines d'oxyde de fer, qu'il contient encore.

Ce verre, exposé au soleil pendant plusieurs mois d'été, n'a subi aucun changement apparent.

Le verre fabriqué industriellement dans des creusets d'argile avec des matières de premier choix, du sulfate de soude pur, ou du carbonate de soude à 85 degrés, présente soit une nuance d'un vert jaunâtre, soit une teinte vert d'eau légère, qu'il doit à de l'oxyde de fer dont il est impossible d'éviter la présence. Le verre à vitre, plus ferrugineux que le verre à glace, a une teinte beaucoup plus verte; il est d'autant moins coloré qu'il contient moins de fer et se rapproche davantage du verre à glace.

Tous ces verres exposés au soleil se colorent en jaune plus ou moins intense et d'une nuance toujours plus prononcée que ne l'était la teinte verdâtre du même verre avant son insolation.

Il suffit d'une insolation de quelques heures, quand le soleil est très-ardent, pour que le phénomène dont j'ai parlé se manifeste, et en quelques semaines les morceaux de verre les plus épais se colorent en jaune dans toute leur masse.

La tranche de certains carreaux de verre à vitre, examinée sous une épaisseur de quelques centimètres, semble, lorsqu'ils ont subi l'insolation, presque aussi jaune qu'un morceau de soufre. Toutes les vitres qui ont subi l'action de la lumière deviennent jaunes, et si on ne s'en aperçoit pas toujours, c'est que leur épaisseur est très-petite, puisqu'elle n'excède pas en général 1 $\frac{1}{2}$ millimètre.

Les verres à vitre dont la teinte très-foncée annonce une forte proportion de fer subissent à la lumière solaire une altération, mais la couleur verte persiste, quoique modifiée, même après plusieurs années d'exposition au soleil. La qualité des verres à vitre s'est beaucoup amé liorée depuis le commencement de ce siècle et principa-

lement depuis quelques années, et l'on peut affirmer sans crainte d'erreur que tous ceux fabriqués aujourd'hui, au moins en France, deviennent jaunes à la lumière solaire directe (1).

J'ajoute que je ne crois pas qu'il existe, dans le commerce, une seule espèce de verre qui ne change de nuance au soleil.

Le verre à vitre dit verre double (qui est deux fois plus épais) se colore d'une manière plus apparente; posé sur une feuille de papier ou sur un tissu blanc, on lui reconnaît distinctement une teinte jaune.

Quand on expose à la chaleur du rouge sombre les verres qui ont jauni, ils se décolorent ou, pour parler plus exactement, ils reprennent la légère nuance verdâtre qu'ils avaient avant l'insolation.

Une seconde exposition à la lumière produit une seconde coloration semblable à la première, et une chaleur rouge la fait encore disparaître. Ces phénomènes se reproduisent indéfiniment.

Le verre conserve sa transparence et ne donne lieu à aucune strie ni à aucune formation de bulle.

Une chaleur de 300 à 350 degrés, insuffisante pour recuire le verre, car les larmes bataviques lui résistent, n'est pas assez élevée pour ramener à sa couleur primitive le verre jauni au soleil.

A la lumière diffuse, dans un appartement, le verre ne semble pas jaunir, ou, s'il se colore, ce n'est qu'après de longues années. Je possède depuis quinze à vingt ans des

(1) Je dois à mon honorable confrère, M. Peligot, le renseignement suivant :

« Dans tous les magasins de verre de Bohême que j'ai visités à Prague et à Vienne, les marchands conservent leurs verres blancs enveloppés dans du papier épais et dans des armoires avec panneaux en bois, afin, disent ils, de les empêcher de se colorer. Le verre de Bohême prend toujours avec le temps et la lumière une teinte jaune prononcée. »

échantillons de verre dont la nuance n'a pas sensiblement varié.

La possibilité de reproduire successivement et sans limites ces singuliers phénomènes de coloration et de décoloration du verre constitue assurément un des points les plus curieux et les plus intéressants de son histoire.

Avant d'essayer l'interprétation de ces faits, je crois utile de rappeler :

1° Que le verre pur, c'est-à-dire exempt de sulfate alcalin et d'oxyde de fer, ne se colore pas au soleil;

2° Qu'à poids égal de métal le sesquioxyde de fer colore moins le verre que le protoxyde, et que la coloration jaune qui se manifeste dans le verre est infiniment plus intense que celle qui pourrait être produite par le fer contenu dans le même verre, en le supposant tout entier peroxydé;

3° Qu'il suffit d'une trace, pour ainsi dire impondérable, de sulfure pour colorer le verre en jaune.

Cela dit, j'aborde l'explication.

Il y a dans le verre qui jaunit au soleil du protoxyde de fer et du sulfate de soude. La lumière provoque entre ces matières une réaction d'où résulte du peroxyde de fer et du sulfure de sodium. La chaleur opère une réaction inverse et reproduit du sulfate de soude et du protoxyde de fer; de là le retour du verre à sa couleur primitive.

L'analyse vient à l'appui de cette théorie en démontrant dans le verre jauni au soleil la présence d'une proportion infiniment faible, mais pourtant très-sensible, d'un sulfure, tandis que les réactifs n'en signalent pas la moindre trace dans les mêmes verres avant leur insolation.

Dans un Mémoire précédent, j'ai montré que les métalloïdes, le charbon, le silicium, le bore, le phosphore et l'hydrogène lui-même colorent le verre en jaune, en réduisant à l'état de sulfure le sulfate alcalin qu'il contient toujours, et dès lors on s'est expliqué pourquoi ces mêmes

corps désoxydants sont sans action sur le verre pur, c'est-à-dire exempt de fer et surtout de sulfate.

On peut se demander la raison pour laquelle les verres colorés par la réduction du sulfate ou par l'introduction directe d'un sulfure dans leur masse résistent à une chaleur égale ou supérieure à celle qui provoque la décoloration du verre devenu jaune au soleil.

Voici la réponse :

Dans le verre jauni à une haute température par la réduction des sulfates, le fer se trouve à l'état de protoxyde qui ne peut réagir en aucune façon sur les sulfures : c'est pour cela que le verre reste coloré.

Dans le verre jauni au soleil, le fer est peroxydé et propre, par conséquent, à changer le sulfure en sulfate, lorsqu'on expose ce verre à l'action de la chaleur.

Faraday a signalé, en 1824, une autre coloration du verre non moins curieuse que celle dont il vient d'être question. Ses observations à ce sujet ont été consignées dans le tome XXV des *Annales de Chimie et de Physique*. Je les reproduis textuellement : « Certains carreaux de vitres employés en Angleterre acquièrent par degrés, comme tout le monde le sait, une teinte pourpre qui, à la longue, devient très-intense. Ce changement est lent, mais pas assez pour qu'on ne le remarque pas au bout de deux ou trois ans. La plupart des vitres qui furent placées, il y a peu d'années, dans les maisons de Bridge-Street, Black-Friars, étaient à l'origine incolores ; maintenant elles ont acquis une teinte violette ou pourpre. Dans l'intention de découvrir si les rayons solaires avaient quelque influence sur ces changements, je fis l'expérience suivante : Je choisis trois vitres qui me paraissaient devoir éprouver des changements de couleur ; l'une d'elles avait une teinte légèrement violacée ; les deux autres étaient pourpres, mais à un degré tellement faible, que l'on n'apercevait cette nuance que sur la tranche.

» On brisa chacune de ces vitres en deux parties; trois de ces six fragments, enveloppés dans du papier, restèrent déposés dans un lieu obscur: les trois autres furent exposés à l'air et au soleil. L'expérience commença en janvier 1822; on n'examina les verres que dans le mois de septembre suivant.

» Les fragments garantis de l'action du soleil n'avaient éprouvé aucun changement. Les couleurs des autres, au contraire, s'étaient beaucoup foncées, et à un tel degré qu'on aurait pu difficilement admettre, si les détails de l'expérience n'avaient pas été connus, que ces verres étaient de la même nature que ceux que l'on avait laissés dans l'obscurité. Ainsi, il paraît que les rayons du soleil exercent une action chimique, même sur un composé aussi compacte et aussi permanent que le verre. »

La coloration signalée par Faraday n'est pas inconnue des verriers français; elle s'applique à des verres qui contiennent à la fois de l'oxyde de fer et de l'oxyde de manganèse. Quand une *composition* fournit un verre d'une nuance trop foncée pour être accepté dans le commerce, on y ajoute du *savon des verriers*, c'est-à-dire du bioxyde de manganèse, en quantité calculée de telle manière que tout le fer passe au maximum, et tout le manganèse au minimum d'oxydation; on blanchit ainsi le verre, parce que le protoxyde de manganèse ne le colore pas, et que le peroxyde de fer le colore beaucoup moins que le protoxyde.

Je possède quelques échantillons de verres devenus violets au soleil; tous présentent la propriété de se décolorer par l'action de la chaleur. Une température de 350 degrés ne suffit pas; il faut celle que l'on emploie pour le recuit du verre en général, et qui est voisine du rouge sombre.

Le verre décoloré par la chaleur reprend au soleil la teinte améthyste qu'il y avait acquise une première fois, la perd de nouveau quand on le chauffe, sans que ces

curieux phénomènes cessent de pouvoir être reproduits.

La coloration semble être due à ce que le peroxyde de fer cède une partie de son oxygène au protoxyde de manganèse, qui deviendrait MnO^2 ou Mn^2O^3, conformément à l'une des équations suivantes :

$$Fe^2O^3 + MnO = 2(FeO) + MnO^2,$$

ou bien

$$Fe^2O^3 + 2(MnO) = 2(FeO) + Mn^2O^3.$$

Le recuit du verre, c'est-à-dire l'action d'une température du rouge sombre, produirait une réaction inverse qui expliquerait la décoloration. On aurait

$$2(FeO) + Mn^2O^3 = Fe^2O^3 + 2(MnO).$$

Cependant cette théorie, toute simple qu'elle soit, laisse sans explication le fait suivant :

Le verre au manganèse, qui devient violet à la lumière directe du soleil et qui se décolore par le recuit, puisé dans un creuset avec la canne du verrier, présente une couleur améthyste, si on le trempe en le refroidissant subitement, ou, ce qui revient à peu près au même, si on ne le recuit pas.

Existerait-il, entre le terme de la fusion du verre et celui de son recuit, une température intermédiaire qui produirait sur le verre le même effet que la lumière solaire?

Quoi qu'il en soit, il est certain que le verre au manganèse qui a subi la trempe présente une coloration rose comme celui qui a été exposé à l'insolation.

RECHERCHES SUR LES COURANTS THERMO-ÉLECTRIQUES;

PAR F.-P. LE ROUX.

(Mémoire lu à l'Académie des Sciences le 20 août 1866.)

I.

Étude des circonstances d'une expérience de M. Becquerel.

1. On doit à M. Becquerel une grande partie des plus anciennes et des plus intéressantes expériences qui aient été faites sur les courants thermo-électriques; parmi elles, il en est une célèbre, que son auteur a fait connaître il y a plus de trente ans, qui a particulièrement attiré l'attention des physiciens et donné lieu déjà à de nombreuses controverses. L'objet de ce premier chapitre est d'abord de montrer que certaines des objections faites aux conclusions du savant physicien sont mal fondées, et ensuite de mettre en évidence les circonstances véritablement essentielles à l'expérience dont il est question. Dans le chapitre suivant, je démontrerai, par le raisonnement et l'expérience, l'existence non encore signalée d'une cause dont l'influence ne peut être négligée dans l'étude de ces phénomènes.

Rappelons d'abord la description de l'expérience de M. Becquerel.

Un fil de platine est mis en communication par ses extrémités avec un galvanomètre sensible. Au moyen d'une lampe à alcool, on chauffe à blanc ce fil dans ses diverses parties pour le recuire et s'assurer que cette opération ne donne lieu à la production d'aucun courant; il est bien entendu d'ailleurs qu'il faut se mettre en garde contre toute communication de la chaleur aux pinces du galvanomètre.

Avec cette précaution, « si on élève, dit M. Becquerel (1), la température d'une partie du fil, l'équilibre des forces électriques ne saurait être troublé, puisqu'en raison de l'homogénéité de toutes les parties, la propagation de la chaleur se fait également à droite et à gauche des points chauffés. Mais il n'en est plus de même quand on fait un nœud en *o* (*fig.* 1, *Pl. II*), ou mieux encore une spirale, de manière cependant qu'il n'y ait pas discontinuité dans le fil, et que l'on porte le foyer de chaleur à peu de distance de cette spirale en *f*; on a aussitôt un courant électrique, dont la direction indique que l'électricité positive va à droite du point *f*, ce qui ne peut provenir que d'une différence dans la propagation ou le mouvement de la chaleur à droite et à gauche du point *o*. La petite masse *o* doit effectivement s'échauffer aux dépens de la chaleur transmise par la partie *fi* du fil. Maintenant, si l'on prend une distance $fi' = fi$, il est bien évident qu'en *i* et *i'* le mouvement de la chaleur ne doit pas être le même, en raison de la présence de la masse *o*. Le courant ne peut être attribué qu'à la différence de ces deux mouvements. Or, la spirale *o* s'échauffant continuellement aux dépens de la chaleur, *fi* doit prendre l'électricité positive et repousser l'électricité négative. Le palladium se comporte comme le platine. Un fil d'or, substitué au fil de platine, ne produit aucun effet; le fil d'argent, qu'un effet très-faible, ainsi que le fil de cuivre. »

2. Une première objection à l'explication de M. Becquerel fut fondée sur ce fait, vérifié par M. Matteucci d'abord, par M. Magnus ensuite, que deux masses de mercure portées à des températures différentes, de sections différentes, ne donnent jamais lieu, par leur contact, à au-

(1) *Traité de l'Électricité et du Magnétisme* (Paris, Didot, 1834), t. II, p. 37. La description de cette expérience avait d'ailleurs été publiée dès 1829 par M. Becquerel dans son Mémoire inséré aux *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XLI, p. 353.

cun développement d'électricité. On en concluait que, dans un métal évidemment homogène, la différence de température et de section ne pouvait suffire à la production du courant, et il devenait naturel d'attribuer le phénomène observé par M. Becquerel à une différence d'état moléculaire entre la portion du fil contourné en nœud ou en spirale et celle qui n'avait pas subi cette déformation.

M. Magnus (1) fit un grand nombre d'expériences, indirectes, il est vrai, pour appuyer cette manière de voir; il montra que des fils métalliques, de natures très-diverses, dont une partie était récrouie, l'autre recuite, donnaient lieu à un courant lorsqu'on élevait la température du point de raccordement entre les deux parties dont l'état moléculaire était différent. M. Magnus montra aussi que, lorsqu'il n'y avait pas d'écrouissage dans un conducteur métallique, il ne se produisait aucun effet thermo-électrique, même lorsque la section changeait subitement d'une quantité considérable. A cet effet, il prit (*fig.* 2, *Pl. II*) un gros fil de laiton de 1 mètre de longueur et de près de 7 millimètres de diamètre, l'amincit vers son milieu, de manière à ne lui conserver, sur une longueur de 16 centimètres, qu'un diamètre de 1 millimètre. En chauffant l'un des points *g*, où le diamètre variait brusquement, il n'y eut pas de courant. « Cette expérience importante, variée de plusieurs manières, donna toujours le même résultat négatif. D'un autre côté, si on fait déposer par voie voltaïque une couche très-mince de cuivre sur un fil d'argentane, ce fil, chauffé au point où se termine la couche de cuivre, développe un courant assez fort. C'est un effet analogue que produit une couche mince d'oxyde, quand elle recouvre la surface d'un métal. Ce n'est point à une modification dans le pouvoir rayonnant du métal qu'on peut attribuer l'effet de ces cou-

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. LXXXIII, p. 469, et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIV, p. 105.

ches, car en modifiant ce pouvoir directement par la superposition de couches non conductrices, on n'obtient point le même résultat.

» Ainsi, il paraît bien prouvé que, dans un métal homogène, ce n'est pas d'une inégalité entre les quantités de chaleur propagées dans les deux directions contraires à partir de la partie chauffée, que dépend la production des courants thermo-électriques, puisque la différence des volumes ne suffit pas à elle seule pour engendrer ces courants, mais qu'il faut nécessairement, aussi bien quand les volumes sont différents que lorsqu'ils sont égaux, une différence dans l'état moléculaire. M. Magnus s'est, de plus, assuré que l'écrouissement ou le recuit ne modifient pas sensiblement la conductibilité intérieure d'un gros fil de laiton ou d'argentane, et que par conséquent on ne peut pas non plus attribuer les courants thermo-électriques qui se développent dans un fil dont une partie est écrouie et l'autre recuite, à une inégalité dans la quantité de chaleur propagée dans l'une de ces parties et dans l'autre (1). »

M. de la Rive dit aussi : « Le premier point à établir, c'est de savoir si le développement du courant qui résulte, dans un fil homogène, d'un accroissement de volume provenant d'un nœud, comme M. Becquerel l'a obtenu le premier, ou d'une augmentation de diamètre dans une portion de la longueur du fil, est dû à la différence de propagation de la chaleur qui a lieu quand on chauffe le fil près du point, soit au point même où son volume change, ou à une altération dans son état moléculaire, produite par le fait qui a opéré ce changement de volume. Plusieurs expériences ont démontré que c'était à cette dernière cause, et non à la première, que la production du courant devait être attribuée. »

Les expériences dont M. de la Rive veut parler sont

---

(1) De la Rive, *Traité d'Électricité*; Paris, 1856, t. II, p. 497.

précisément celles de M. Magnus. La conclusion de M. de la Rive nous paraît un peu précipitée, car il eût fallu, pour être en droit de la tirer, que M. Magnus démontrât que, dans l'expérience elle-même de M. Becquerel, il y a précisément de *ces effets moléculaires dus au fait même qui a opéré ce changement de volume.*

3. On trouve, dans une Note de M. Gaugain sur les courants thermo-électriques publiée dès 1853 (1), le passage que voici : « Pour apprécier la valeur de cette expérience (l'expérience de M. Becquerel), je l'ai répétée en me servant d'un fil de 1 millimètre de diamètre, et voici ce que j'ai constaté. Quand l'hélice est exécutée avec soin, qu'il n'y a pas de contact entre deux tours de spire consécutifs, il n'y a pas de courant développé ; il s'en produit un très-manifeste dès que l'on comprime la spire et que l'on détermine un contact entre des parties froides et des parties chaudes ; il n'y a pas non plus de courant avec un fil noué quand les portions de fil qui se croisent passent l'une sur l'autre sans se toucher. Ainsi l'expérience de la spirale ou du nœud n'est, en définitive, qu'une forme particulière de l'expérience exécutée avec deux fils séparés ; dans tous les cas, le contact de deux parties inégalement chauffées paraît être la condition indispensable pour qu'il y ait production de courant. »

Il est probable que M. de la Rive, qui a omis dans son *Traité d'Électricité* cette opinion de M. Gaugain, ne l'aura pas trouvée assez démonstrative. Rien ne prouve, en effet, que ce qui n'a pas réussi à M. Gaugain avec un fil de 1 millimètre ne puisse réussir à M. Becquerel avec un fil beaucoup plus fin ; car, au point de vue de l'explication de ce dernier savant, le rapport entre le périmètre et la surface de la section du fil pourrait n'être pas sans influence.

(1) GAUGAIN, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXXVI, p. 615 (avril 1853).

Rien ne prouvait non plus que M. Gaugain se fût servi d'un galvanomètre d'une sensibilité suffisante.

Enfin, la dernière publication que je connaisse sur ce sujet est un passage d'un Mémoire important sur les courants thermo-électriques, où M. Gaugain (1) reproduit son assertion de 1853 en y ajoutant quelques développements relatifs à la marche du courant dans un circuit affectant la forme d'un nœud.

4. Je suis arrivé, comme on va le voir, à la même conclusion que M. Gaugain; mais je crois démontrer pour la première fois que cette conclusion est rigoureusement nécessaire; j'explique pourquoi l'expérience de M. Becquerel ne réussissait pas avec certains métaux; enfin j'indique comme influant dans ce cas, sur la production des phénomènes électriques, certaines circonstances restées jusqu'ici inaperçues.

Je vais maintenant décrire mes diverses expériences. Les premières sont destinées à prouver que la cause déterminante du phénomène n'est pas l'écrouissage, comme on l'avait supposé.

5. *Première expérience.* — Le nœud fait, son action constatée, on le recuit en le portant au blanc dans la partie de la flamme la plus chaude. Cette température serait certainement suffisante, car on atteint facilement le blanc soudant, pour détruire le récrouissage si léger qu'aurait pu produire la formation du nœud. Or, on trouve, après ce recuit, l'effet électrique aussi intense qu'avant; quelquefois même, il l'est davantage; j'en dirai plus bas la raison.

6. *Deuxième expérience.* — Après avoir fait le nœud, avoir constaté la production du courant, on défait le nœud sans le recuire, et on observe qu'en chauffant au même endroit que précédemment, on n'a plus aucune manifes-

(1) GAUGAIN, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, 1862, t. LXV, p. 81 et suiv.

tation d'électricité. Or, si cette dernière était due à un récrouissage, celui-ci serait évidemment plus accusé après la double opération qui consiste à faire et défaire le nœud sans recuire.

7. *Troisième expérience.* — On prend le fil de platine qu'on laisse droit et qu'on essaye préalablement, comme toujours; puis on enroule dessus, sur une longueur de plusieurs millimètres, un autre bout de fil de platine comme il est indiqué par la *fig.* 3, *Pl. II.* On chauffe à côté, et le courant se produit dans le sens de l'expérience de M. Becquerel. Pour que le courant soit bien marqué, il faut que cette hélice soit assez bien serrée sur le fil, mais de manière seulement à assurer le contact en un certain nombre de points.

L'existence du courant constatée dans ce cas, on fait simplement glisser la petite hélice sur le fil pour la déplacer, et on chauffe à nouveau celui-ci au même endroit que précédemment; il n'y a plus indice de courant.

Cette expérience démontre bien évidemment que la cause de l'effet est inhérente à la présence, à côté du point chauffé, d'une masse additionnelle, et non, comme le pensait M. Magnus, à un état moléculaire particulier de la portion du fil où elle se trouve.

8. *Quatrième et cinquième expériences.* — Mêmes résultats en remplaçant la petite hélice de l'expérience précédente soit par un petit paquet de fils de platine très-fins, soit par une petite lame de platine roulée.

Il me semble qu'après les expériences que je viens de décrire, il est impossible de soutenir, avec M. Magnus, que le nœud de M. Becquerel intervienne en modifiant d'une manière permanente l'état moléculaire du fil à l'endroit où il est formé. Mais cela ne prouve pas que ce soit la différence de volume qui soit la cause du phénomène. Cette explication m'avait d'abord séduit, car mes expériences avaient été entreprises précisément avec l'idée de prouver

la vérité de cette explication ; je vais montrer maintenant comment j'ai été amené graduellement à la rejeter, à reconnaître comme indispensable la nécessité du contact annoncée par M. Gaugain, et enfin à mettre en évidence l'importance de conditions nouvelles.

9. *Sixième expérience.* — On pourrait être tenté de soupçonner l'origine du phénomène dans quelque différence entre les états électriques du centre de la flamme et des gaz échauffés qui l'entourent. Or, on peut démontrer très-simplement que la flamme à alcool n'agit absolument que comme source de chaleur.

A cet effet, on surmonte (*fig.* 4, *Pl. II*) la flamme de la lampe d'un petit cône en tôle qui la concentre et permet de tenir d'une manière certaine le nœud et les parties immédiatement voisines hors de tout contact avec la flamme et les diverses enveloppes de gaz échauffés qui la constituent. Les effets électriques n'en continuent pas moins de se manifester avec la même intensité.

10. *Septième expérience.* — Si la cause du phénomène résidait dans une augmentation ou une diminution du refroidissement à l'endroit du nœud, on devrait obtenir les mêmes effets en laissant le fil droit et en l'entourant en quelque point d'une substance non conductrice de l'électricité capable de produire les mêmes effets de soustraction de chaleur. A cet effet, faisons traverser au fil une boulette d'argile humide et chauffons d'un côté : tant que l'argile ne sera pas desséchée, elle augmentera le refroidissement des parties qu'elle touche ; quand elle sera sèche, elle le diminuera. Or, on n'observe aucune manifestation électrique dans l'un ni dans l'autre cas.

11. *Huitième expérience.* — J'avais remarqué, en répétant de diverses manières la troisième expérience, qu'il était utile, pour que les phénomènes fussent bien marqués, que l'hélice additionnelle serrât d'assez près le fil principal, et que les effets augmentaient dans une certaine proportion

avec la longueur de cette hélice additionnelle. J'eus alors l'idée de n'attacher le fil additionnel au fil principal que par un seul tour en *a* (*fig.* 5, *Pl. II*); l'effet fut nul; mais en rattachant en *a'* (*fig.* 6) l'extrémité du fil additionnel au fil principal, on obtient un courant plus intense qu'avec le nœud simple de M. Becquerel.

Si l'on fait naître en *m* une solution de continuité dans la partie intermédiaire du fil additionnel, on cesse de percevoir aucun effet. Le courant se manifeste de nouveau quand on amène au contact les deux bouts du fil ainsi coupé. Le sens du courant est toujours le même que dans l'expérience de M. Becquerel.

12. Cherchons à expliquer ce qui se passe dans la disposition que nous venons de décrire. Quand on chauffe en *f*, le flux de chaleur passe pour la plus grande partie dans le fil principal; le fil additionnel *ama'*, à cause du peu d'étendue des contacts, ne prend qu'une faible portion de la chaleur qui passe dans le fil principal; comme d'ailleurs il est soumis aux mêmes causes de refroidissement que lui, sa température est moins élevée; il y a donc en *a* contact de deux masses métalliques de températures inégales, par conséquent courant de la partie plus chaude *a* à la partie moins chaude *am*, selon le principe découvert autrefois par M. Becquerel et étudié depuis par un grand nombre de physiciens. En *a'* il y aura de même courant de la partie plus chaude *a'* à la partie moins chaude *a'm*; ce courant sera en sens inverse du premier; mais comme en *a* les températures sont plus élevées qu'en *a'*, la différence par conséquent plus grande, le courant de *a* l'emportera sur celui de *a'* (1). On comprend maintenant pourquoi les effets sont d'autant plus sensibles que les deux points *a* et *a'* sont plus éloignés l'un de l'autre.

(1) Il est bien entendu que cette explication ne s'applique dans ces termes qu'aux métaux pour lesquels le courant traverse la jonction dans le sens supposé.

Il faut remarquer d'ailleurs qu'une grande partie du courant se trouve dérivée suivant la portion *aa'* du fil principal. Les effets peuvent être très-complexes, suivant les résistances relatives des portions *aa'* et *ama'*, et l'énergie des forces électromotrices développées aux points de contact *a* et *a'*. Avec d'autres métaux que le platine, on pourra avoir des résultats très-variables, puisque le sens et l'intensité du courant varient, comme on le sait, avec la température et certaines conditions de surface.

Il est presque inutile de dire que, si on interrompt le fil principal entre les points *a* et *a'*, le courant se manifeste avec une beaucoup plus grande intensité, car on n'a plus qu'un seul contact d'un fil chaud avec un fil froid, les deux fils pouvant être considérés dans ce cas comme étant sensiblement à la même température en *a'*.

13. *Neuvième expérience.* — Comme conclusion immédiate de l'expérience précédente se présente l'idée émise déjà, avons-nous dit, par M. Gaugain, que si l'on s'arrange de façon que, dans le nœud ou la spirale de M. Becquerel, aucunes parties ne se touchent, on ne doit pas avoir de courant. C'est ce que l'expérience a vérifié pour des fils de toute grosseur depuis 1 millimètre jusqu'à $\frac{2}{10}$ de millimètre. On prépare un nœud de telle sorte que les parties du fil qui le forment, tout en étant très-rapprochées, ne se touchent pas, on n'a alors aucun courant appréciable; mais si en tirant un peu sur le fil ou par tout autre moyen on vient à les faire se toucher en quelque endroit, l'aiguille du galvanomètre est immédiatement déviée.

14. *Dixième expérience.* — On fait sans aucune précaution particulière un nœud d'un diamètre de 2 millimètres au plus; d'après l'esprit de l'explication de M. Becquerel, la petitesse des dimensions doit être une circonstance favorable, puisque c'est le voisinage des parties du nœud ou de l'hélice qui doit les protéger mutuellement contre le refroidissement; or, on n'observe dans ce cas qu'un faible

effet. On donne au nœud une grandeur de boucle de 1 centimètre, par exemple ; l'effet est beaucoup plus considérable.

15. *Onzième expérience.* — On fait deux nœuds (*fig.* 7, *Pl. II*) : dans l'un les deux brins se croisent en s'embrassant sur une grande longueur ; dans l'autre ils s'entrecroisent en se touchant en un point seulement. L'effet produit par le second nœud est plus considérable que celui produit par le premier.

16. On peut varier toutes ces expériences de bien des manières. On reconnaît, par exemple, que le simple entrecroisement (*fig.* 8, *Pl. II*) de deux parties d'un même fil produit un effet beaucoup plus marqué que le nœud ou l'hélice, et que cet effet croît avec la grandeur de la boucle.

Ces diverses observations s'expliquent facilement, si l'on remarque que plus le nœud est grand, plus on doit avoir de différence de température entre les deux parties du fil qui se trouvent au contact. D'un autre côté, comme une partie du courant est dérivée dans la boucle, cette partie dérivée est d'autant moindre que cette boucle est plus grande.

Une des principales objections que l'on faisait à l'expérience de M. Becquerel, c'est que l'or, l'argent, le cuivre, ne donnaient pas d'effets sensibles (1). A mon point de vue, cela s'explique facilement. En effet, le nœud, tel que le fait M. Becquerel, étant petit, si le métal est très-bon conducteur de la chaleur, il n'y a qu'une très-faible différence de température entre les deux parties du fil qui se trouvent en contact. D'un autre côté, le métal étant en même temps bon conducteur de l'électricité, la portion du courant qui est dérivée dans le nœud est relativement plus considérable. En portant à 1 centimètre environ le diamètre des nœuds, j'ai obtenu des effets avec l'or, l'argent et le cuivre.

(1) « Les fils métalliques bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité » ne donnent aucun effet appréciable. » (BECQUEREL et EDM. BECQUEREL, *Traité d'Électricité ;* Paris, Didot, 1855, t. Ier, p. 155.)

Ces effets sont d'ailleurs de même sens que ceux que l'on observe dans le contact de deux bouts de fil de chacun de ces mêmes métaux, l'un chaud, l'autre froid.

17. En résumé, je crois avoir démontré, autant qu'il est possible, que la cause principale du courant dans l'expérience de M. Becquerel est le contact de deux portions du fil qui se trouvent à des températures différentes.

Mon argumentation est fondée, il est vrai, sur un certain nombre de résultats négatifs, et ceux-ci n'ont, d'une manière générale, de valeur qu'eu égard à la sensibilité des appareils employés. Mais il y a aussi une question de comparaison qui est indépendante de ce plus ou moins de sensibilité. Quand bien même on viendrait à prouver qu'en faisant le nœud ou l'hélice de manière qu'il n'y ait aucun contact des diverses portions du fil il y a production de courant, il n'en resterait pas moins démontré que l'on fait deux expériences bien distinctes suivant qu'il y a contact ou qu'il n'y en a pas; enfin, la distinction étant établie, on ne saurait nier que les effets de cette expérience, exécutée de la manière qui convient réellement à l'explication qu'en donne son auteur, ne soient en quelque sorte du second ordre par rapport à ceux qui naissent du contact de deux masses homogènes inégalement échauffées.

Il me paraît d'ailleurs peu probable qu'on réussisse à montrer dans l'expérience de M. Becquerel, faite bien entendu avec les précautions que je viens d'indiquer, un dégagement d'électricité qu'on ne puisse pas attribuer raisonnablement à une autre cause qu'à la différence des quantités de chaleur propagées à droite ou à gauche du point chauffé.

18. Les expériences qui sont relatées ci-dessus ont été faites avec un galvanomètre contenant 80 tours environ d'un fil d'argent, recouvert de soie blanche, de $\frac{3}{4}$ de millimètre de diamètre. Le système astatique, suspendu par un fil de cocon dédoublé, passait quatorze ou quinze fois au zéro en une minute.

Si l'on rend la sensibilité plus grande, de façon, par exemple, que les aiguilles ne passent plus au zéro que quatre ou cinq fois en une minute, on verra des effets se manifester là où on n'en avait pu obtenir avec la sensibilité précédente. Mais alors on a de la peine à trouver des fils de platine qui ne donnent pas de courant lorsqu'on les chauffe en un point ou en un autre de leur longueur. Il est même remarquable qu'il en est dont certaines portions offrent cette circonstance, et qu'on ne peut détruire cette prédisposition par des recuits même très-prolongés.

Cela ne doit d'ailleurs pas surprendre, si l'on songe qu'au point de vue physique le mode de préparation ordinaire du platine ne peut lui donner une grande homogénéité, et que, sous le rapport de la composition chimique, ce métal contient ordinairement des quantités notables d'autres métaux.

19. Avec cette sensibilité du galvanomètre, quand on dispose le nœud ou l'hélice de manière qu'il n'y ait pas de contact, le plus souvent on n'observe pas de courant. Mais si le fil est un peu fort ($\frac{1}{2}$ millimètre par exemple), on en observe un plus fréquemment; seulement il est toujours beaucoup plus faible que lorsque le nœud ou l'hélice présente un contact. Enfin, circonstance capitale, dans tous les cas où l'on observe un effet, il persiste après le recuit du nœud, et même après le redressage et le recuit à nouveau de la partie où le nœud avait été formé. Il faut donc croire que dans le cas où une extrême sensibilité du galvanomètre révèle quelque effet, celui-ci est bien dû à une modification moléculaire qui persiste malgré les recuits, non-seulement pendant que le nœud existe, mais encore quand il a été défait.

Il ne me semble pas impossible d'expliquer cette persistance des effets d'une déformation, même après le recuit. Si en effet, par une flexion très-considérable, on a dépassé la limite d'élasticité pour la partie du fil située à l'extérieur de la courbure qu'on lui a fait subir, et qu'ensuite on vienne à recuire cette portion, le recuit n'a d'autre effet que de

détruire les tensions élastiques qui pouvaient subsister entre les diverses parties; mais celles de ces parties qui, par l'allongement permanent qu'elles ont subi, ont pu changer de texture, ne reviennent pas pour cela à leur état primitif; il en est encore de même après le redressement du nœud. Cela revient à distinger deux sortes de récrouissage, le récrouissage correspondant à des allongements ou à des compressions élastiques, et celui correspondant à des allongements ou à des compressions permanentes; la chaleur détruirait le premier, mais elle ne saurait détruire le second, car elle ne semble avoir d'autre effet (lorsqu'il n'y a pas fusion) que de permettre aux allongements élastiques de devenir permanents.

20. Ma conclusion dernière sur ce sujet est donc que les effets électriques que peut produire un nœud ou une hélice, sans contact de deux parties du fil à des températures différentes, sont toujours excessivement faibles, et qu'ils persistent à se manifester au même endroit du fil lorsque nœud ou hélice ont cessé d'exister; la cause du phénomène n'est donc pas attribuable à la différence des volumes extérieurs du fil et du nœud; cette cause réside dans le contact de deux parties du fil dont les températures sont inégales.

II.

Considérations sur une cause accessoire des courants qui se manifestent entre un métal chaud et le même métal froid; expériences à l'appui.

21. Les circonstances déterminantes auxquelles on a attribué jusqu'ici la production des courants thermo-électriques peuvent se ranger en trois catégories :

1° Application de températures inégales aux points de contact de deux corps hétérogènes, en comprenant sous cette dénomination des corps qui, étant de même nature chimique, présentent dans leur contexture une différence soit temporaire, soit permanente.

2° Contact de deux corps identiques, mais de températures différentes.

3° Propagation de la chaleur dans une masse homogène d'une forme dissymétrique par rapport aux points dont la température présente un maximum ou un minimum.

L'existence de la troisième catégorie prenait sa raison d'être dans la seule expérience de M. Becquerel. J'ai exposé ci-dessus les résultats expérimentaux qui doivent, selon moi, faire rentrer le phénomène observé par l'illustre physicien dans l'une ou l'autre des deux premières catégories. Je vais, dans cette seconde partie de mon travail, montrer que les phénomènes de la première catégorie interviennent le plus souvent dans la seconde d'une manière que je crois avoir été méconnue jusqu'ici.

22. Les opinions ont varié sur la cause du développement de l'électricité au contact de deux corps de même nature mais de températures différentes.

Dès les premiers temps de la découverte de ces phénomènes, qui fut faite, comme on le sait, par M. Becquerel (1), on remarqua que pour certains métaux la plus faible couche d'oxyde suffisait pour changer le sens des effets. M. Becquerel fit voir que des métaux parfaitement décapés, chauffés dans de l'huile privée d'eau et d'air à des températures d'ailleurs peu élevées, donnaient lieu aux mêmes effets que ces mêmes métaux chauffés à l'air libre.

On a émis aussi l'opinion (2) que dans les expériences où le courant est produit par le contact de deux fragments inégalement chauffés d'un même métal, ce contact des métaux entre eux n'est pas absolu, et que le courant thermo-électrique est dû au contact de ces métaux avec la mince couche d'air qui les sépare.

Cette opinion n'est pas soutenable, les expériences que

---

(1) Becquerel, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXIII, p. 135.

(2) Wild, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, 1858, t. LIII, p. 370.

nous venons de rappeler le montrent bien; on peut, en l'absence de l'air, frotter les surfaces l'une contre l'autre de manière à dénuder la surface sans que les effets changent de sens ou cessent de se produire. Je décrirai même plus bas une expérience dans laquelle, deux masses métalliques étant en communication par une section excessivement petite, comparable à un contact, mais sans solution de continuité, il y a eu courant.

Une chose digne de remarque, c'est qu'il suffit souvent de très-petites quantités de métaux étrangers pour faire changer le sens des courants qu'on observe au contact de deux fils d'un même métal, l'un chaud, l'autre froid. C'est ainsi du moins que M. Gaugain (1) explique les différences assez nombreuses qui existent entre ses résultats et ceux de M. Magnus (2). Je dois dire d'ailleurs que j'ai examiné moi-même la plupart des métaux que l'on peut obtenir en fils, en me servant d'échantillons réputés purs, et je me suis trouvé constamment d'accord avec les résultats consignés par M. Gaugain dans le si consciencieux et si complet travail sur les courants thermo-électriques que j'ai déjà eu l'occasion de citer plus d'une fois.

Cette influence de la présence d'une petite quantité de métaux étrangers, généralement oxydables, dans l'or et l'argent notamment, pourrait donner à penser que ces effets thermo-électriques de la deuxième catégorie sont dus à une altération superficielle des métaux, altération si légère, qu'elle échapperait à nos regards, et si rapide, qu'elle serait produite dès qu'une partie du métal se trouve dénudée. On pourrait étayer cette opinion en rappelant l'aluminium qui, altérable de sa nature, se trouverait pourtant protégé contre les actions atmosphériques par une couche non apparente d'oxyde.

(1) Gaugain, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, 1862, t. LXV, p. 77 et suiv.

(2) Magnus, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, 1852, t. XXXIV, p. 105.

23. Il me semble néanmoins plus rationnel de concevoir que le pouvoir thermo-électrique d'un même métal devant être une même fonction de la température, quels que soient les métaux en présence desquels il se trouve, il doit encore en être ainsi lorsqu'il se trouve en présence d'une masse de même nature que lui ; de telle sorte que lorsqu'on observe le courant produit, par exemple, entre deux fils de platine de température t' et t'', on a un effet dû à la différence des pouvoirs thermo-électriques du platine à ces deux températures.

Mais je crois qu'il faut tenir compte en outre d'autres circonstances, non encore signalées jusqu'ici, que les expériences et les considérations qui vont suivre ont pour but de mettre en évidence.

24. Le point de départ de ces considérations est une expérience de M. W. Thomson. Ce physicien a annoncé dès 1854 (1) que dans un circuit composé d'un fil de cuivre, si une portion de ce fil est tendue par un poids assez considérable relativement à la section et à l'élasticité du fil, les autres parties du fil restant à leur état naturel, et que « l'une des extrémités de la partie tendue soit échauffée, il s'établit un courant de la partie tendue à la partie non tendue à travers la jonction chaude; et si le fil est tendu et détendu alternativement des deux côtés de la partie chauffée, le courant est renversé (instantanément, autant que j'ai pu en juger jusqu'ici) à chacune de ces alternatives de tension. » (2)

M. W. Thomson a, depuis cette époque, répété et varié ces expériences; on en trouve les résultats généraux résumés

---

(1) W. Thomson, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXXIX, p. 252 (1854).

(2) Je tiens de M. Babinet que, dès l'origine de la découverte des courants thermo-électriques, ce savant, alors qu'il était professeur au collége Saint-Louis, avait eu maintes fois l'occasion de rendre ses élèves témoins de la production d'un courant électrique entre un fil tendu et un bout du même fil à l'état naturel, lorsqu'on venait à chauffer le point de jonction de ces deux parties.

dans une analyse d'un de ses Mémoires publiée dans ces *Annales* (1). Il n'y est donné aucune indication sur la disposition expérimentale employée par M. W. Thomson, et malgré mes efforts pour remonter jusqu'au Mémoire original, il m'a été impossible de me le procurer. Cependant, d'après les termes constamment employés par M. W. Thomson, il est évident qu'il opérait sur un fil continu de métal, dont il tendait une partie en chauffant une extrémité. Cette manière d'opérer peut laisser quelque incertitude à l'esprit lorsqu'on ignore le détail des dispositions expérimentales; en particulier on pourrait craindre quelque effet dû aux pinces sans aucun doute métalliques qui devaient maintenir les extrémités de la partie tendue (2). J'ai donc cru utile de répéter sous une autre forme ces mêmes observations.

25. Dans la disposition que j'ai employée, les deux fils métalliques de même nature, aboutissant chacun au galvanomètre, étaient simplement en contact au sein d'un bain d'huile ou de paraffine chauffé vers 210 degrés. On s'assurait qu'il n'y avait aucune manifestation électrique, puis on tendait l'un des deux fils; on observait alors une déviation de l'aiguille qui persistait tant que le fil restait tendu; si alors on détendait celui-ci, on voyait l'aiguille revenir au zéro. Ce retour ne s'effectue pas toujours complétement : si en effet on a dépassé la limite d'élasticité, le fil conserve sans doute un certain récrouissage, et il subsiste un faible courant dû au contact de deux portions d'un même fil inégalement récrouies.

Voici la description de mon appareil (*fig.* 9, *Pl. II*).

---

(1) W. Thomson, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIV, p. 105.

(2) Je dois à la libéralité de M. W. Thomson un exemplaire de son magnifique Mémoire intitulé : The Bakerian Lecture, *on the electrodynamic qualities of metals*. C'est bien celui qui est analysé dans les *Annales de Chimie et de Physique*, au tome LIV, 3e série, année 1858, et indiqué comme extrait des *Transactions philosophiques* pour 1856.

Deux montants M et M′ sont solidement fixés sur un même support. Un fil métallique *ab* est tendu entre ces deux montants; à cet effet ce fil s'attache d'un bout à un anneau A pouvant être tiré par un écrou à oreilles E, l'autre bout traverse librement le montant M′, une rondelle de caoutchouc durci R, et se trouve saisi par une pince P. En manœuvrant l'écrou E, on tend ou on détend le fil, et en faisant tourner la pince dans un sens ou dans l'autre, on tord ou on détord le fil. L'extrémité *g* du fil est en communication avec le galvanomètre, et le circuit est formé par un bout de fil *cd*, de même nature que le fil *ab*, que l'on maintient en contact avec ce dernier, soit à la main, soit au moyen d'un support spécial. Pour pouvoir élever la température à l'endroit où le contact a lieu, on fait traverser au fil *ab* une cuve CC en cuivre rouge; à son entrée et à sa sortie le fil est emprisonné dans des sortes de boîtes à étoupes, analogues à celles en usage dans les machines à vapeur; seulement, au lieu d'étoupes, ces boîtes contiennent en *ee* de l'asbeste flexible ou amiante; en outre, de petits tubes *tt* en terre de pipe servent à préserver le fil de tout contact métallique pendant ce trajet.

26. Il faut donc regarder comme hors de doute la production d'un courant thermo-électrique au point de contact de deux portions d'un même métal qui se trouvent dans des états de tension différents; il est évident que les effets seraient encore plus marqués si l'une des portions était comprimée et l'autre étirée. Voyons maintenant comment ces phénomènes peuvent intervenir dans le contact de deux masses d'un même métal se trouvant à des températures inégales.

Considérons (*fig.* 10, *Pl. II*) deux surfaces métalliques en contact, l'une A chaude, l'autre B froide; soient *a* et *b* les deux points de ces surfaces où le contact a lieu.

Aux environs du point *a*, la température sera notablement plus basse qu'aux autres points de la surface A; de

là résultera l'existence autour de *a* d'une zone qui sera dans un état de dilatation forcée. Pour la même raison, *b* sera le sommet d'une calotte plus chaude que le restant de la surface B; cette partie de B sera donc dans un certain état de compression. Nous avons donc au point *ab* contact de deux portions d'un même métal dans des états moléculaires différant autrement que par la température. D'après les expériences de M. W. Thomson et les miennes dont il vient d'être question, le courant produit par cette cause va, par exemple (car les effets dépendent de la nature du métal) du corps dilaté au corps comprimé, c'est-à-dire du corps A chaud au corps B froid; suivant donc que le sens de ce courant sera concordant ou discordant avec celui qui tend à se produire en vertu de l'inégalité même des températures, on aura des effets plus ou moins marqués dans un sens ou dans l'autre. Cette circonstance peut contribuer à expliquer le faible effet produit par plusieurs métaux et les changements de signe que présentent certains d'entre eux suivant la différence des températures.

L'effet résultant de cette dissimilitude dans l'état moléculaire aux environs des points de contact sera généralement fort complexe, car la direction et l'intensité des dilatations et des compressions dépendront, dans chacune des masses, de la forme des surfaces et de la différence de leurs températures moyennes, ainsi que des coefficients d'élasticité et de dilatation; les températures moyennes elles-mêmes dépendront de l'étendue du contact, de la conductibilité, de la chaleur spécifique, du pouvoir rayonnant, etc.

La conséquence à tirer de ces considérations est que, dans l'expérience des deux fils croisés, dont un seul est chauffé, toutes les circonstances qui tendront à augmenter la différence des températures augmenteront généralement en même temps la différence entre les états moléculaires résultant de la gène éprouvée par les dilatations et les contractions; celle-ci dépendra elle-même de la forme des surfaces.

27. La différence des propriétés thermo-électriques d'un métal dans les deux états de compression et d'extension peut encore servir à expliquer la production de certains indices de dégagement d'électricité, quand on chauffe un fil courbé tel que celui représenté (*fig.* 11, *Pl. II*).

Supposons, en effet, une application de chaleur à l'intérieur de la courbe formée par ce fil; une certaine partie de l'épaisseur sera plus chaude que l'autre partie située à l'extérieur. Le fil devra donc tendre à se redresser; s'il ne le peut pas, il en résultera une extension de la partie extérieure et une compression de la partie intérieure. Ces deux parties seront donc dans des dispositions électriques différentes. Soit m le point où la dissymétrie est maximum; n et n' les points où elle commence à cesser à droite et à gauche de ce point m : on peut facilement se rendre compte qu'il y aura deux courants dirigés comme l'indiquent les flèches et qui passeront de l'intérieur à l'extérieur du fil aux points m, n et n'. Ces deux courants, qui sont de sens contraire, seront généralement égaux; il n'y aurait pas de raison alors pour qu'il en passât la plus faible portion dans le fil du galvanomètre agissant comme circuit de dérivation. Mais si les points n et n' sont situés à des distances inégales du point m, les deux courants, qui peuvent être considérés comme deux courants d'une même source électromotrice située en m, pourront devenir inégaux par suite des résistances inégales qu'ils ont à vaincre, puisqu'ils ont des parcours différents, et une partie devra se dériver dans le galvanomètre. Cet effet devra d'ailleurs être toujours très-faible, comme celui qui sert de point de départ à cette explication.

On conçoit qu'une hélice que l'on chauffe par un bout réalise les conditions que nous venons d'imaginer, puisqu'à cause du rayonnement sa partie intérieure est plus chaude que l'extérieure; le point où la dissymétrie est maximum ne peut d'ailleurs y être également distant des points où

elle est nulle. Je propose cette explication pour les effets, toujours très-petits (1 degré ou environ), que m'ont quelquefois donnés les hélices faites avec des fils de platine un peu plus gros que ceux des expériences décrites au chapitre précédent et n'ayant présenté d'ailleurs aucun signe de défaut d'homogénéité.

28. Comme on le voit d'après ce qui précède, mon opinion serait que, lorsqu'on met en contact deux masses métalliques homogènes et que l'on chauffe l'une d'elles, l'effet dépend en partie de la forme des surfaces aux environs des points de contact; cette forme a une double influence : d'une part elle détermine la grandeur de la différence entre les températures des deux masses aux points de contact; de l'autre, elle fait naître des différences d'état moléculaire entre les parties en contact, à cause des extensions ou des compressions dues aux contractions et aux dilatations produites par l'élévation ou l'abaissement de la température.

29. Ces considérations me paraissent rendre facilement compte des effets singuliers que présentent deux bouts d'un même fil de platine que l'on amène au contact, pendant que l'on chauffe l'un d'eux.

1° Si, après avoir dressé les deux sections au moyen d'une lime fine, on les met en contact bout à bout (*fig.* 12, *Pl. II*), on a un effet minimum qui peut même se réduire à zéro si le galvanomètre n'est pas d'une extrême sensibilité. On arrive assez facilement à ce résultat en commençant par maintenir quelques instants le point de jonction dans la partie la plus chaude de la flamme de la lampe à alcool, sans doute parce qu'on détermine un commencement d'adhérence entre les deux surfaces métalliques.

Le minimum d'effet obtenu dans cette expérience, faite depuis longtemps par M. Becquerel, s'explique facilement, si on remarque, d'une part, que l'échauffement ou le refroidissement des deux surfaces en contact ne sauraient faire naître dans les masses auxquelles elles appartiennent ni

compression ni extension à cause de leur forme; d'autre part, que le contact ayant lieu sur un grand nombre de points, la différence des températures doit être minimum.

2° Si on met les deux fils dans la position indiquée par la *fig.* 13 : on observe un courant assez intense.

3° L'effet est encore plus marqué quand les fils sont placés comme dans la *fig.* 14 :

4° Enfin, la position relative qui paraît donner l'effet maximum est celle de la *fig.* 15 :

Il semble, en effet, que c'est dans cette dernière situation que les deux effets doivent atteindre chacun leur maximum.

30. En suivant la voie ouverte par les considérations précédentes, j'ai été amené à imaginer quelques expériences nouvelles qui mettent, je crois, bien en évidence l'intervention de la cause d'effet électrique que cette partie de mon travail a pour but de signaler.

J'ai rappelé plus haut l'expérience de M. Magnus sur un gros fil de laiton aminci sur une certaine longueur. En le chauffant vers l'une des extrémités de la partie amincie, M. Magnus n'eut aucune trace de courant. J'explique ce résultat négatif en remarquant qu'il n'y a pas ici en présence de molécules ayant une différence finie de température, et que la forme des parties inégalement chauffées est telle, qu'il ne doit pas résulter de dérangements moléculaires bien considérables par compression ou dilatation.

Or, voici une expérience qui donne des résultats faibles, il est vrai, mais sensibles, ce qui serait inexplicable en se plaçant au point de vue de M. Magnus, car ce n'est que son expérience répétée avec d'autres proportions.

Je prends (*fig.* 16, *Pl. II*) un gros fil de laiton de 8 à 9 millimètres de diamètre sur 70 à 80 centimètres de longueur. J'évide les extrémités comme il est indiqué dans la figure, en laissant à chacune d'elles une tête que j'arme d'une vis de pression pour établir les communications avec

le galvanomètre. Cet évidement a pour but d'empêcher la chaleur de se communiquer à ces points de jonction. Pour plus de sûreté encore, je fais pénétrer ces extrémités dans deux cuves de 1 décimètre de côté remplies d'eau à la température de la pièce où j'opère.

Cette tige de laiton a été recuite plusieurs fois au rouge. On la chauffe avec une forte lampe à alcool que l'on promène sur toute sa partie moyenne, et on constate qu'il n'y a production d'aucun courant; s'il s'en manifestait, la tige de laiton devrait être rejetée. Cette constatation effectuée, on démonte la tige et on y fait sur le tour une entaille circulaire de 6 à 7 millimètres de longueur et de $2\frac{1}{2}$ millimètres environ de profondeur comme il est indiqué *fig.* 17. En chauffant la tige ainsi disposée d'un côté ou de l'autre de l'entaille, on constate la production d'un courant allant du chaud au froid. L'effet est le même après le recuit de la tige ainsi travaillée; on ne peut donc supposer qu'il soit dû à quelque changement produit dans l'état des couches métalliques par l'action de l'outil qu'on aura d'ailleurs eu soin de rendre aussi délicate que possible.

Mon explication est toute simple. La partie MM est chauffée, mais la partie *mm* lui enlève de la chaleur; il en résulte que la partie centrale de la section MM éprouve une extension forcée par rapport à la surface extérieure qui se trouve moins refroidie; la portion de tige *mmm'm'* reste sensiblement à l'état naturel. Nous avons donc, dans la section MM, contact du métal tendu avec le métal à l'état naturel, et comme le courant est dirigé, ainsi qu'on le vérifie pour ce métal, du métal tendu au métal à l'état naturel, on retrouve le sens observé.

Dans la section M'M', il y a un effet de compression qui concorde avec celui de la section MM.

On conçoit que la grandeur de l'effet dépendra du rapport des rayons de la tige et de la partie évidée et aussi de la longueur de la partie évidée; car ce sont ces circonstances qui

déterminent la différence de température entre les parties intérieure et extérieure de la section MM. En particulier, si la partie évidée est très-longue et très-petite, la soustraction de chaleur qu'elle opérera sera très-faible; c'est évidemment le cas où s'était placé M. Magnus.

31. *Autre expérience.* — En prenant un gros fil de laiton, l'installant avec les précautions indiquées ci-dessus et, sans le déranger de place, lui faisant (*fig.* 18) une entaille circulaire de plus en plus profonde au moyen d'une lime en forme de couteau, on voit, à mesure que l'entaille s'approfondit, les effets se produire, atteindre un maximum, puis diminuer, enfin augmenter encore pour atteindre le maximum lorsque la partie métallique qui sert de communication est réduite à une section de quelques centièmes seulement de millimètre carré. En diminuant encore cette section, on arrive à obtenir un effet presque égal à celui qui se produit lorsqu'on sépare complétement les deux surfaces et qu'on les met en contact (25 degrés de déviation permanente à mon galvanomètre).

Cette dernière expérience est très-importante en ce qu'elle tend à prouver que les effets thermo-électriques, dans les expériences de ce genre, ne sont pas dus, comme on l'a avancé, à des couches de matières étrangères interposées entre les surfaces.

32. On pourrait varier à l'infini les expériences dans cet ordre d'idées; je finirai par la suivante, qui est facile à répéter et me paraît des plus démonstratives.

On prend un gros fil de laiton bien recuit, on le dispose comme il a été dit ci-dessus, et on s'assure qu'en le chauffant vers son milieu il n'y a aucune trace d'effet électrique. On le coupe alors en deux, et sur le tour on donne à l'un des bouts la forme d'un cône assez allongé, tandis qu'on creuse dans l'autre un trou cylindrique. Cela fait, on maintient ces deux bouts appliqués l'un contre l'autre, comme

l'indique la *fig.* 19, de manière que le contact ait lieu suivant une circonférence du cône, et pour bien assurer ce contact, on exerce une légère pression accompagnée de quelques mouvements de rodage. Les choses étant dans cet état, on chauffe en F, par exemple, avec une forte lampe à alcool; on obtient, lorsque la température est suffisamment élevée, une déviation de 7 à 8 degrés, par exemple. Mais si alors, sans cesser le contact, on vient à incliner les deux morceaux de laiton l'un par rapport à l'autre (*fig.* 20) de manière que le contact n'ait plus lieu que sur un point au lieu d'avoir lieu sur une circonférence entière, on voit *immédiatement* la déviation atteindre et même dépasser une vingtaine de degrés.

III.

Expériences relatives à l'influence de la traction sur les propriétés thermo-électriques des métaux.

33. J'ai indiqué ci-dessus la disposition nouvelle que j'ai employée pour vérifier l'influence, annoncée par M. W. Thomson, de la traction sur les propriétés thermo-électriques des métaux. J'ai profité de l'installation de cet appareil pour étudier à ce point de vue tous les métaux que j'ai pu me procurer sous un état convenable.

La cuve de l'appareil contenait un bain de paraffine chauffé entre 200 et 210 degrés. Les fils étaient, autant que possible, amenés à avoir à peu près la même résistance, afin de rendre les effets plus comparables; la tension était pour chacun d'eux voisine de la limite d'élasticité.

Le galvanomètre était celui précédemment décrit, les aiguilles faisant environ six oscillations par minute.

La grandeur de la déviation ne peut que donner une première idée de l'intensité des effets dus à la traction, elle ne saurait la mesurer; il eût fallu des mesures très-délicates, et présentement sans intérêt qui en balançât la com-

plication, pour rendre la traction par unité de section et la résistance du circuit constantes. Les déviations qui vont être indiquées ont donc seulement pour objet, d'une part, de donner une idée de ces effets pour les différents métaux; de l'autre, de convaincre le lecteur que les effets sont nettement appréciables et qu'il ne saurait y avoir d'incertitude sur leur sens.

Voici les résultats obtenus: les déviations indiquées sont des déviations permanentes.

Cuivre rouge, échantillon du commerce. — Déviation : 1°,5 environ. Le courant va du métal non tendu au métal tendu, à travers le point de contact, ce que nous exprimerons abréviativement par la formule :

cuivre — cuivre tendu.

Fer, fil du commerce. — J'ai opéré sur plusieurs échantillons; les déviations ont été comprises entre 4 et 6 degrés, mais toutes en sens inverse de celles données par le cuivre. Le sens du courant est donc

fer tendu — fer.

Acier, fil d'acier fondu anglais. — Déviation, 5 degrés; le sens est

acier tendu — acier.

Platine, ordinaire du commerce. — Déviation, 3 degrés; le sens est

platine tendu — platine.

Argent, pur. — Déviation, 3 degrés; le sens est

argent tendu — argent.

Palladium, pur. — C'est le métal qui a donné l'effet le plus marqué; la déviation s'est élevée jusqu'à 9 degrés; le sens est

palladium tendu — palladium.

Zinc, du commerce, en fils. — Ce métal file facilement sous un effort de traction, surtout à la température où l'expérience est faite; mais cette circonstance paraît sans influence dans ce cas-ci sur l'effet que nous mesurons. La déviation atteint jusqu'à 5 degrés, comme pour le fer, mais en sens contraire; on a donc

zinc — zinc tendu.

Laiton, ordinaire du commerce. — Déviation, $0°,75$ environ; le sens est

laiton tendu — laiton.

34. J'ai essayé aussi l'aluminium et le bronze d'aluminium, qui ne m'ont donné ni l'un ni l'autre d'effets sensibles. Pour l'aluminium, on pourrait attribuer cette nullité d'effet à l'insuffisance du contact pour établir une bonne communication entre les deux bouts du fil de ce métal; la résistance du circuit paraît en effet considérable. Mais on ne saurait attribuer à la même cause la nullité de l'effet produit par le bronze d'aluminium, car on s'assurait facilement, en chauffant seulement avec le doigt une des pinces du galvanomètre, qu'il n'y avait dans le circuit aucune résistance insolite. Je crois d'ailleurs qu'on ne doit pouvoir compter en général arriver à aucune conséquence nette sur les propriétés thermo-électriques du bronze d'aluminium. Quand on chauffe un fil de ce métal en divers points de sa longueur, on observe des courants excessivement énergiques, changeant de sens pour de très-faibles déplacements du point chauffé; le recuit, à une température même voisine de la fusion, ne suffit pas pour faire disparaître ces courants; la cause est donc sans doute un grave défaut d'homogénéité. Du reste, il paraît impossible de se procurer des fils de bronze d'aluminium qui ne soient pas pailleux.

35. Les expériences que je viens de décrire peuvent donc se résumer dans le tableau que voici, où les métaux sont classés par ordre d'énergie d'effet :

Métaux pour lesquels le courant marche du métal tendu au métal non tendu.	Métaux pour lesquels le courant marche du métal non tendu au métal tendu.
Palladium.	Zinc.
Fer.	Cuivre.
Acier.	
Platine.	
Argent.	
Laiton.	

M. W. Thomson, qui a examiné trois des métaux ci-dessus (1), trouve des résultats qui ne s'accordent pas avec ceux-ci. Il est dit, en effet, dans l'analyse de son Mémoire à laquelle je viens de renvoyer, que si on convient que le courant doit traverser la surface chaude de contact en allant du premier échantillon de métal au deuxième, on a :

cuivre — cuivre soumis à une traction longitudinale.
fer — fer soumis à une traction longitudinale.
platine — platine soumis à une traction longitudinale.

Ainsi, d'après M. W. Thomson, le sens de l'effet serait le même pour ces trois métaux, les seuls qui soient communs à nos deux séries d'expériences; de mon côté, j'ai trouvé des résultats opposés pour deux d'entre eux. Nous serions d'accord seulement pour le sens des effets du cuivre.

Ne connaissant pas d'une manière précise le mode opératoire mis en usage par M. W. Thomson, je ne puis même soupçonner à quelle cause on pourrait attribuer cette discordance qui porte précisément sur les métaux dont les effets sont le plus marqués (2).

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIV, p. 114 et suiv.

(2) Pendant l'impression de ce travail, M. W. Thomson a eu l'obligeance de m'envoyer son Mémoire où se trouve décrite la disposition expérimentale qu'il a employée. Elle diffère de la mienne au point de vue matériel; mais je n'y vois rien qui puisse motiver la discordance de nos résultats; peut-être la cause réside-t-elle dans cette circonstance, que

IV.

Coup d'œil sur l'état de la théorie thermo-mécanique des courants thermo-électriques.

36. Lorsqu'un courant électrique parcourt deux conducteurs de nature différente placés bout à bout, la chaleur dégagée dans chacun d'eux, abstraction faite de ses extrémités, est indépendante du sens du courant. Mais, ainsi que Peltier (1) l'a observé le premier, la chaleur dégagée aux extrémités, qui sont les points de jonction entre des corps hétérogènes, n'est plus indépendante du sens de ce courant ; avec des intensités convenables on peut obtenir en ces points des températures plus hautes ou plus basses que celles du restant des conducteurs et même que celle du milieu ambiant, et cela en intervertissant seulement le sens du courant. On en conclut qu'il y a en ces endroits, suivant le cas, dégagement ou absorption de chaleur.

Ce phénomène fut bientôt rattaché à ceux de la thermo-électricité proprement dite par divers physiciens ; le lecteur trouvera l'analyse de leurs travaux dans le *Traité d'Électricité* de M. de la Rive (2). Nous allons compléter cette analyse par la mention de deux travaux importants : le premier de M. Edm. Becquerel, le second de M. W. Thomson.

37. Dans un travail publié en 1847 (3), M. Edm. Becquerel est arrivé aux conclusions suivantes qu'il résume ainsi lui-même dans une publication plus récente (4) :

M. W. Thomson chauffait à une température qui ne dépassait certainement pas 100 degrés les points de contact, tandis que j'ai opéré vers 200 degrés. Je me propose d'examiner à nouveau ce point qui intéresse la théorie moléculaire des courants thermo-électriques ; il serait, en effet, curieux que, dans ce cas, il y eût aussi inversion du courant pour une certaine température.

(1) Peltier, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LVI, p. 371.

(2) De la Rive, *Traité d'Électricité*, t. II, p. 519 et suiv.

(3) Edm. Becquerel, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XX, p. 53.

(4) Becquerel et Edm. Becquerel, *Résumé de l'histoire de l'Électricité et du Magnétisme*, p. 213.

« M. Edm. Becquerel, en étudiant ces phénomènes, a pensé qu'on pouvait les rattacher aux phénomènes déjà connus. Si on cherche, en effet, quel serait le sens du courant électrique, développé par une faible élévation de température des soudures, qui donne lieu à un abaissement de température au-dessous de celle du circuit, on voit que ce sens serait le même que celui du courant qui donne lieu, dans le passage d'un métal à l'autre, à un abaissement de température, ou, pour mieux dire, à une élévation moindre de température à la soudure de jonction. D'après cela, il a pu formuler ainsi les effets observés :

» Lorsqu'un courant électrique, circulant dans un circuit métallique hétérogène composé de deux métaux, arrive à la surface de séparation de ces derniers, alors l'élévation de température restant la même dans le circuit, celle qui a lieu à la surface de jonction dépend du sens du courant, l'intensité électrique ne changeant pas. Si sa direction est la même que celle du courant thermo-électrique auquel on donnerait naissance en chauffant ces métaux, l'élévation de température à la surface de jonction est moins forte ; si cette direction est inverse de celle du courant électrique auquel donnerait lieu l'échauffement, l'élévation de température est plus considérable.

» M. Edm. Becquerel a montré qu'en poussant plus loin cette conséquence, on serait conduit à cette conclusion qu'en formant un circuit composé de deux métaux, et chauffant une des soudures, il devrait se produire un courant électrique qui agirait comme courant pour abaisser la température de cette soudure ; alors cet abaissement compenserait continuellement une partie de l'échauffement dû à la chaleur communiquée par la source calorifique, ce qui semblerait donner lieu à une véritable absorption ou perte de chaleur. Cela indiquerait une transformation de la chaleur en électricité. »

C'est là la première tentative qui ait été faite pour rat-

tacher les phénomènes thermo-électriques à la transformation de la chaleur en d'autres forces physiques. L'idée de M. E. Becquerel peut se résumer en ces quelques mots : lorsqu'on chauffe le point de jonction de deux métaux différents, le courant thermo-électrique produit doit avoir pour effet d'enlever de la chaleur à ce point de jonction, et la chaleur ainsi disparue doit être transformée en électricité. Si les idées sur la théorie mécanique de la chaleur eussent été à l'époque aussi répandues qu'elles le sont aujourd'hui, M. E. Becquerel eût sans doute été amené à poursuivre dans ses détails cette idée première.

38. C'est ce qu'a fait M. W. Thomson dès 1852. Il trouva alors (1) que l'expérience de Peltier est insuffisante pour expliquer les effets de la chaleur dans les couples thermo-électriques, et il émit pour la première fois l'idée qu'un courant électrique doit produire des effets de chaleur différents suivant qu'il marche du chaud au froid, ou en sens inverse, dans un même métal.

Deux ans après, M. W. Thomson (2) annonce que ses efforts ont été couronnés de succès et qu'il a réussi à confirmer par l'expérience ce fait remarquable.

Les idées de M. Thomson sur ce sujet étaient partagées par M. Clausius dans un travail purement théorique sur le même sujet, publié en 1853 (3), et où il cite l'opinion de M. W. Thomson. Voici comment M. de la Rive (4) analyse les dernières conclusions de M. Clausius.

« Enfin Clausius remarque » (il eût fallu ajouter : après M. W. Thomson) « que les effets thermo-électriques n'ont

(1) W. Thomson, *Philosophical Magazine*, 4e série, t. III, p. 529.

(2) W. Thomson, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXXIX, p. 116 (juillet 1854).

(3) Clausius, *Annales de Poggendorff*, t. XC, n° 12.

(4) De la Rive, *Traité d'Électricité*, t. II, p. 50. Nous nous permettrons à ce sujet de signaler à M. de la Rive l'omission du nom de M. W. Thomson, que M. Clausius cite, et de son expérience, une des plus capitales de la thermo-électricité.

pas lieu seulement au point de contact des diverses substances, mais qu'un courant électrique produit des effets différents dans un même métal, suivant qu'il marche du chaud au froid ou du froid au chaud; ce qui revient à dire que dans l'intérieur d'un même métal dont les diverses parties se trouvent être à des températures différentes, la chaleur a la tendance de pousser l'électricité dans une direction déterminée aussi bien que dans deux métaux en contact. Ajoutons qu'il considère bien, comme nous l'avons fait nous-même, la manifestation de l'état électrique dans l'intérieur d'un même métal, non comme un effet direct, mais seulement comme un effet secondaire de la différence des températures, c'est-à-dire comme le résultat du changement produit par la chaleur dans l'état moléculaire. Il rappelle en faveur de cette opinion et les expériences de Magnus et celles qui démontrent que les courants thermo-électriques qu'on détermine dans un barreau d'un seul métal sont dus à des différences de cristallisation dans son intérieur. »

39. M. W. Thomson a résumé ses travaux sur la thermo-électricité dans un Mémoire que j'ai déjà eu l'occasion de rappeler et dont M. Verdet a donné dans ces *Annales* un extrait de la plus grande lucidité (1). Tout en y renvoyant le lecteur, je vais en citer quelques passages :

« Lorsqu'un courant électrique se produit dans un circuit composé de deux métaux dont les soudures sont inégalement échauffées, il tend à réchauffer la soudure froide et à refroidir la soudure chaude. Par conséquent la production du courant est accompagnée à la soudure chaude d'une absorption incessante de chaleur qui doit être en quelque sorte alimentée par la source employé à échauffer la soudure, et c'est la chaleur absorbée en ce point qu'on peut considérer comme la cause de tous les effets thermiques, mécaniques

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIV, p. 105.

ou autres, que le courant thermo-électrique est susceptible de produire. »

C'est là, comme on le voit, l'idée que M. E. Becquerel avait puisée dans ses propres observations. M. W. Thomson trouve que ce point de départ n'est pas suffisant pour asseoir une théorie complète des phénomènes thermo-électriques. Il arrive à cette conclusion, que l'intensité des courants thermo-électriques devrait varier avec la différence des températures des soudures suivant une loi indépendante de la nature des métaux, ce qui est manifestement contraire à l'expérience.

« L'expérience de Peltier », est-il dit dans l'analyse faite par M. Verdet, « ne fournit donc pas une base suffisante à la théorie des courants thermo-électriques, et il est nécessaire d'y joindre un second principe qui se déduit d'un autre fait expérimental bien connu, l'inversion des courants thermo-électriques résultant dans certains cas de la simple élévation de température de la soudure chaude. Considérons en effet un circuit fer et cuivre dont on maintient l'une des soudures à une température constante, en élevant graduellement la température de l'autre : le courant électrique augmente d'abord d'intensité, puis atteint un maximum, décroît et change de signe en passant par zéro. Il suit de là que la force électromotrice dont la soudure chaude est le siége change elle-même de signe en passant par zéro à une certaine température; à cette température les deux métaux sont au point de vue thermo-électrique, neutres l'un par rapport à l'autre, et par conséquent le courant électrique en traversant la soudure chaude ne produit aucune absorption ni aucun dégagement de chaleur. Dans tout le reste du circuit, et particulièrement à la soudure froide, le courant produit un dégagement de chaleur. Il semble donc qu'il n'y ait dans le circuit qu'un dégagement de chaleur sans absorption équivalente, et la production du courant thermo-électrique paraît incompré-

hensible. Pour échapper à cette contradiction, il faut nécessairement admettre avec M. W. Thomson qu'il y a absorption de chaleur résultant de ce que le courant traverse des fils dont la température n'est pas uniforme, etc... L'expérience seule peut apprendre si l'absorption de chaleur a lieu quand le courant est dirigé des points les plus chauds sur les points les plus froids, ou dans le cas contraire. »

40. On peut voir dans le Mémoire cité comment M. W. Thomson a vérifié directement son principe. Il a trouvé que dans le platine et dans le fer le courant électrique tend à produire de la chaleur quand il passe d'un point froid à un point chaud, et à produire du froid dans le cas inverse; le contraire a lieu pour le cuivre. Ces trois métaux sont les seuls sur lesquels il ait opéré directement; il n'a d'ailleurs observé que le sens des effets sans chercher à les mesurer, même comparativement.

Tel est le phénomène auquel M. W. Thomson a donné le nom de *transport électrique de la chaleur*.

V.

Etablissement d'un nouveau théorème d'électricité thermo-dynamique. — Son application aux phénomènes thermo-électriques.

41. La considération de l'ensemble des effets thermodynamiques de l'électricité m'a amené à formuler la proposition que voici :

Lorsque dans un circuit il se produit des absorptions ou des dégagements de chaleur qui sont proportionnels à l'intensité du courant qui parcourt ce circuit, et qui par conséquent changent de signe avec le sens de ce courant, ces effets correspondent proportionnellement à des forces électromotrices favorisées ou vaincues, et qui ont évidemment pour siéges les points où se manifestent ces absorptions ou ces dégagements de chaleur.

Concevons, pour simplifier les énoncés, un circuit dans

lequel le courant d'origine quelconque ne produise que des effets thermiques proprement dits (s'il y en avait d'autres, on les transformerait en effets thermiques équivalents); la somme algébrique de ces effets thermiques pendant un temps quelconque doit être égale à zéro, sans quoi il y aurait à chaque instant création ou destruction de chaleur.

Or, l'expérience nous montre que tous les effets thermiques produits par le passage d'un courant sont de deux genres : les uns proportionnels aux résistances des diverses parties du circuit et au carré de l'intensité du courant, les autres indépendants de ces résistances et proportionnels à la première puissance de l'intensité.

Nous sommes donc amenés à écrire que, pour un temps quelconque t,

$$K.\Sigma r.i^2.t + \Sigma m.i.t = 0,$$

r étant le symbole des résistances et m celui des coefficients qui expriment les nombres de calories dégagées ou absorbées en divers points du circuit lorsque $i = 1$ et $t = 1$, et K un certain coefficient (1).

Mais l'expérience nous a appris que des deux membres de l'égalité précédente le premier est essentiellement positif; on devra donc avoir dans tous les cas

$$K.\Sigma r.i^2t = -\Sigma m.it.$$

Si maintenant nous supprimons le facteur it commun aux deux membres et que nous remarquions que d'après les lois connues le facteur i qui reste dans le premier membre est égal à $\frac{\Sigma A}{\Sigma r}$, A étant le symbole des forces électromotrices,

(1) J'ai cherché à démontrer *à priori* dans une autre publication (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 86) que le coefficient K était un coefficient absolu qui ne dépendait par conséquent que du choix des unités; c'est ce qui nous permet de faire sortir le coefficient K du signe Σ.

il vient

$$K.\Sigma r \frac{\Sigma A}{\Sigma r} = -\Sigma m$$

ou enfin

$$K.\Sigma A = -\Sigma m,$$

ce qui exige qu'on ait

$$A' = -\frac{m'}{K}, \quad A'' = -\frac{m''}{K}, \ldots,$$

si nous convenons que A positif donne lieu à i positif, comme aussi m est positif lorsqu'il y a *dégagement* de chaleur, le théorème est justifié.

42. Je développerai dans une autre publication ses conséquences relatives aux courants hydro-électriques, pour ne m'occuper ici que de son application aux courants thermo-électriques.

Peltier a découvert que lorsqu'un courant électrique passe d'un métal dans un autre, il y a aux points de jonction des effets thermiques qui changent de signe avec le sens du courant.

Comme nous l'avons aussi rappelé plus haut, M. Edm. Becquerel a remarqué qu'il existe un rapport entre le sens du courant qui produit l'échauffement d'un point de jonction et celui du courant thermo-électrique auquel donne lieu l'application de la chaleur en ce point. Les sens de ces deux courants sont inverses.

D'un autre côté, M. Frankenheim a annoncé que les effets thermiques en ces points de jonction sont proportionnels à l'intensité du courant et aussi aux pouvoirs thermo-électriques des couples que forment les métaux considérés.

On peut donc regarder, sinon comme avéré, au moins comme bien probable, que dans un circuit, bismuth et antimoine par exemple, le courant qui y circule refroidit la soudure chaude et échauffe la soudure froide proportionnellement à son intensité; notre théorème est donc applicable, et nous devons rigoureusement conclure qu deux forces électromotrices contraires existent à chacune des

deux soudures; nous allons de plus trouver le moyen de les mesurer individuellement.

Lorsqu'il y a courant, ces deux forces électromotrices (si elles existent seules dans le circuit) ne doivent pas être égales, autrement dit, au point de jonction de deux conducteurs hétérogènes il y a une force électromotrice qui doit être fonction de la température. Mais si la force électromotrice d'une jonction est fonction de la température, il devra, d'après notre théorème, en être de même de l'effet calorifique d'un courant électrique traversant cette jonction. C'est une question que nous verrons l'expérience résoudre affirmativement ci-après.

43. Ainsi il y a des forces électromotrices aux jonctions; elles sont variables avec la température : si le sens de cette variation est convenable, elles pourront être *suffisantes* pour expliquer les courants thermo-électriques, mais il ne s'ensuivra pas qu'elles concourent *nécessairement seules* à leur production.

Considérons, pour fixer les idées, un circuit cuivre-bismuth (*fig.* 21, *Pl. II*) : l'expérience montre que le courant produit dans ce circuit est dirigé comme l'indique la figure; il tend à refroidir la soudure chaude et à réchauffer la soudure froide; par conséquent il y doit avoir à la soudure chaude une force électromotrice plus grande que celle inverse qui existe à la soudure froide (j'ai désigné sur la figure ces forces électromotrices par de petites flèches non empennées.

En appelant A_θ et A_{θ_0} les forces électromotrices à la soudure chaude et à la soudure froide, m_θ et m_{θ_0} les effets thermiques à ces soudures, on devra avoir entre ces quantités pendant le temps 1 et pour l'intensité 1, d'après les lois expérimentales rappelées,

$$-(m_\theta - m_{\theta_0}) = K(A_\theta - A_{\theta_0}),$$

Si l'expérience montre, ce qui a lieu en effet, que m_θ est plus grand que m_{θ_0}, il pourra donc être satisfait à l'expres-

sion du théorème qui est

$$K \Sigma A = - \Sigma m,$$

et la condition qui pourra faire reconnaître si les forces A_θ et A_{θ_0} existent seules dans le circuit sera que la différence $A_\theta - A_{\theta_0}$ des forces électromotrices conclue de cette relation soit d'accord avec le résultat de l'observation directe de la force électromotrice résultante du couple considéré entre les mêmes températures.

44. Nous allons montrer que, en vertu de notre théorème, le fait signalé par M. W. Thomson implique l'existence de forces électromotrices différentes de celles que nous venons de considérer; mais auparavant je demanderai la permission de discuter brièvement les idées qui ont rendu nécessaire à l'esprit du savant anglais l'intervention de son nouveau principe.

Voici comment il s'exprime lui-même dans son premier Mémoire sur ce sujet (1) : « Lorsqu'un courant électrique parcourt un barreau de fer, en marchant de l'une des extrémités, qui est maintenue à la température de 240 degrés centigrades environ, vers l'autre extrémité, qui est maintenue froide, le reste du circuit étant formé par du cuivre, il se dégage de la chaleur à la jonction froide du cuivre et du fer, et comme il n'y a ni absorption ni dégagement de chaleur à la jonction chaude, il faut qu'une certaine quantité de chaleur soit absorbée dans le reste du circuit. »

Je ne puis trouver exact le raisonnement de M. W. Thomson, car il reviendrait à admettre, d'après ma théorie, qu'à une certaine température qui serait de 240 degrés, il n'y aurait aucune force électromotrice à la jonction fer-cuivre; or, pour que le courant fourni par le couple thermo-électrique fer-cuivre s'annule, il suffit simplement que les

---

(1) W. Thomson, *Philosophical Magazine*, 3e série, t. III, p. 529 et suiv.

forces électromotrices aux deux soudures se trouvent être égales, et comme la disposition du circuit est telle qu'elles agissent en sens contraire, elles devront s'entre-détruire. Avant et après ce moment l'intensité du courant sera positive, puis négative, sans qu'il y ait besoin d'imaginer que la force électromotrice d'une des jonctions passe par zéro. Car il faut bien remarquer que la supposition faite par l'illustre physicien anglais qu'à 240 degrés il n'y a ni dégagement ni absorption de chaleur entre le fer et le cuivre est toute gratuite.

Voici comment, d'après mes idées, il faudrait analyser le phénomène, dans la supposition qu'il n'existe pas d'autres forces électromotrices que celles des jonctions. Concevons un circuit fer-cuivre, la soudure froide étant à zéro pour fixer les idées. Lorsque la soudure chaude est à une température inférieure à celle de l'inversion, il y a courant dans le sens indiqué par les flèches; l'expérience montre que la soudure froide est réchauffée et que par conséquent la soudure chaude est refroidie. J'en conclus que la soudure chaude est alors le siége d'une force électromotrice plus grande que la soudure froide; le courant a lieu en vertu de la prédominance de l'une sur l'autre. A la température de l'inversion, ces deux forces électromotrices se trouveraient égales; elles seraient directement opposées, il n'y a plus de courant. Au delà, la force électromotrice de la soudure chaude diminuant, celle de la soudure froide l'emporterait alors, le courant change de sens. Mais alors la soudure froide, au lieu d'être réchauffée, est refroidie, et c'est la soudure chaude qui est réchauffée; de telle sorte que c'est la chaleur enlevée à la soudure froide qui deviendrait l'équivalent de la chaleur qui réchauffe la soudure chaude et de celle qui se dégage dans le circuit proportionnellement au carré de l'intensité du courant.

45. La seule difficulté qu'il puisse y avoir en ceci au point de vue de la théorie mécanique de la chaleur, c'est qu'on verrait là le passage d'une certaine quantité de cha-

leur d'un corps relativement froid à un autre relativement chaud.

Mais rien ne prouve *à priori* qu'on doive réellement ici appliquer le principe qui déclare impossible un tel mouvement de la chaleur. En effet, il ne saurait y avoir de courant thermo-électrique sans des inégalités de température entre les divers points d'un système conducteur, par conséquent sans que, par l'effet de la conductibilité de ce système pour la chaleur, il en passe des parties les plus chaudes aux plus froides; si donc la quantité de chaleur ainsi transmise à ces parties par conductibilité est plus grande que celle que le courant pourrait leur enlever dans le cas qui nous occupe, l'effet total satisfera bien au principe susénoncé. Je ne pense pas que dans l'état actuel de la science on puisse prouver *à priori* qu'il n'en sera pas toujours ainsi, ou même expérimentalement qu'il est des cas dans lesquels cela n'a pas lieu.

La conclusion de cette discussion est donc que je ne vois dans le fait de l'inversion de certains courants thermo-électriques rien qui rende *inévitable* un nouveau principe, ni rien qui le rende inacceptable. C'est à l'expérience à vérifier l'existence de celui que M. W. Thomson a mis en évidence.

46. Avant de quitter ces considérations générales, je vais montrer quelle serait, d'après moi, l'interprétation du phénomène découvert par M. W. Thomson. D'après le savant anglais, venons-nous de dire, lorsqu'un courant électrique circule dans un conducteur d'une partie chaude à une autre froide, il y a, suivant la nature de ce conducteur, dégagement ou absorption de chaleur. En admettant que ces effets soient proportionnels à la première puissance de l'intensité du courant (comme on verra ci-après que je l'ai vérifié), il faut en conclure, d'après notre principe, qu'entre un élément du conducteur considéré et l'élément infiniment voisin, qui est par conséquent d'une température infiniment peu différente, il y a une force

électromotrice fonction de la température moyenne de ces deux éléments, et qui est peut-être proportionnelle à la différence infiniment petite de ces deux températures.

Soit A cette fonction pour un barreau d'antimoine : lorsqu'on maintiendra les extrémités d'un barreau d'antimoine à des températures t et t_0, on donnera naissance de ce chef à une force électromotrice représentée par $\int_{t_0}^{t} \mathrm{A}\,dt$; un barreau de bismuth placé dans les mêmes conditions donnerait $\int_{t_0}^{t} \mathrm{B}\,dt$. Si on réunit ces deux barreaux de manière à former un couple, le système des forces électromotrices existant d'autre part dans ce système s'accroîtra de la force électromotrice

$$\int_{t_0}^{t} (\mathrm{A} - \mathrm{B})\,dt.$$

La somme des autres forces électromotrices pourrait d'ailleurs être nulle pour une certaine valeur des températures des points de jonction ou même pour toute température, et on concevrait que l'espèce de forces électromotrices dont il vient d'être question pourrait suffire à expliquer tous les phénomènes de chaleur dont le circuit est le siége.

47. On voit en résumé que c'est à l'expérience à décider :

1° Si les effets de chaleur aux jonctions (que pour abréger j'appellerai dorénavant *effets Peltier*) sont pour deux mêmes métaux variables avec la température.

Dans le cas où cela aurait lieu, il y aurait à examiner si la différence de ces effets à deux températures déterminées est bien proportionnelle à l'intensité du courant fourni par ces deux mêmes métaux entre les mêmes températures.

2° Si l'effet Thomson existe ou non; et dans le cas de l'affirmative, quelle est la part, dans les phénomènes thermo-électriques, de la force électromotrice dont il révèle l'existence.

VI.

Évaluation des forces électromotrices qui existent aux jonctions de divers couples de métaux. — Elles varient avec la température.

48. Avant de rechercher expérimentalement si les forces électromotrices qui existent aux jonctions de deux métaux hétérogènes sont variables ou non avec la température, il est naturel de se demander si on ne pourrait pas arriver à une évaluation absolue de ces forces électromotrices. La proposition établie ci-dessus nous en fournit le moyen.

Nous avons trouvé qu'à chaque force électromotrice existant dans un circuit correspondaient pendant l'unité de temps, et pour l'unité d'intensité du courant, des effets thermiques proportionnels.

Soient m' et m'' les quantités de chaleur dégagées dans ces conditions aux siéges des forces électromotrices A′ et A″, on aura, d'après cela

$$\frac{A'}{A''} = \frac{m'}{m''};$$

il nous sera donc facile de comparer ces forces électromotrices entre elles; mais on pourra aussi les comparer aux forces électromotrices des piles hydro-électriques.

Prenons pour terme de comparaison l'élément à sulfate de cuivre (dit de Daniell), dans lequel le dégagement d'électricité est dû à la substitution du zinc au cuivre dans le sulfate de cuivre. L'expérience montre que pour cet élément toute la chaleur provenant de la substitution d'un équivalent de zinc à un équivalent de cuivre (que l'on peut calculer d'après les expériences de Favre et Silbermann) se retrouve à peu près exactement dans le circuit, autrement dit, que la chaleur chimique et la chaleur voltaïque sont dans cet élément sensiblement égales. Le passage du courant a donc pour effet d'absorber dans l'élément, siége de la force électromotrice, toute cette quantité de chaleur que nous prendrons égale à 23600 en nombre rond

[moyenne entre les nombres trouvés pour la chaleur chimique et la chaleur voltaïque (1)].

Si donc A représente la force électromotrice du couple à sulfate de cuivre, et que le courant dont je prends l'intensité pour unité réduise p grammes de cuivre pendant l'unité de temps (la minute), nous aurons, d'après ce qui précède, et en appliquant la loi de Faraday,

$$\frac{A'}{A} = \frac{m'}{23600 \cdot \dfrac{p}{31,73}},$$

31,73 étant l'équivalent du cuivre, car le nombre 23600 se rapporte à un équivalent de zinc, celui de l'hydrogène étant 1 gramme.

Dans tout ce Mémoire, j'ai pris pour unité d'intensité celle qui produirait sur ma boussole de sinus une déviation de 90 degrés. Des expériences faites avec un voltamètre à sulfate de cuivre dans lequel plongeait une lame de platine de plusieurs décimètres carrés de surface, ont montré qu'une telle intensité donnerait un dépôt de cuivre de $1^{gr},314$ par minute. Il faut donc faire $p = 1^{gr},314$, et on a alors

$$\frac{p}{31,73} \cdot 23600 = 0,0414 \cdot 23600 = 977 \text{ calories.}$$

49. J'ai mesuré l'effet Peltier lors du passage d'un courant du cuivre rouge à un certain nombre de métaux. Prenons pour exemple le couple cuivre-bismuth.

Je formais une sorte de fer à cheval avec deux barreaux de bismuth rectangulaires, exactement de même longueur, de même section et de même poids, reliés à leur partie supérieure par une traverse du même métal soudée à chacun d'eux. A chacune des extrémités inférieures sont soudées des

---

(1) J'emprunte ces nombres au Mémoire de M. Raoult (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IV, p. 400).

Quant à la connexion entre les forces électromotrices et les chaleurs chimiques, il est bon de rappeler qu'elle a été établie dès 1851 par M. W. Thomson dans son Mémoire intitulé : « On the mecanical Theory of electrolysis » (*Philosophical Magazine*, dec. 1851).

lames de cuivre rouge aussi identiques que possible; ce sont ces lames qui établissent la communication avec la pile. Les deux branches verticales de ce fer à cheval plongent chacune, comme l'indique la *fig.* 26, *Pl. III*, dans un calorimètre en cuivre doré, contenant 120 grammes d'eau; ces calorimètres sont supportés par de petites pointes de bois, entourés d'une enceinte de fer-blanc poli, et munis d'un couvercle et d'un agitateur. Dans chacun d'eux plonge un thermomètre divisé en dixièmes de degré; l'intervalle entre deux traits étant environ 1 millimètre, on apprécie aisément à vue le centième de degré.

50. Tant pour la commodité de l'opération que pour la rigueur des résultats, il est important, comme il va être expliqué tout à l'heure, de conserver au courant une intensité parfaitement constante. J'y parvenais facilement par la disposition que voici :

Ma pile (même figure) se compose de deux grands éléments de Bunsen, formés par deux baquets de grès de forme allongée, contenant l'eau acidulée, et dans chacun desquels plongent trois zincs, trois diaphragmes pour l'acide nitrique et trois charbons. Les zincs de chaque baquet sont associés en surface, de même pour les charbons. Le but de cette disposition est de diminuer autant que possible la résistance intérieure des éléments, laquelle est toujours moindre ainsi que si on employait un seul grand élément de même surface que les trois dont il s'agit, car l'épaisseur et le diamètre sont beaucoup plus considérables pour les grands diaphragmes que pour les petits; en même temps on augmente ainsi la quantité des liquides dont la composition varie alors beaucoup moins rapidement que dans les petits éléments.

Pour arriver à rendre tout à fait constant le courant, je suspends chaque système de trois charbons par une vis en bronze d'un pas un peu rapide; en tournant l'écrou de cette vis on fait monter ou descendre les charbons de manière à régler la quantité dont ils sont immergés. Toutes les vingt ou trente secondes on donne à cet écrou un très-

léger mouvement, de manière à ramener à une position déterminée l'aiguille d'une excellente boussole des sinus accusant nettement la minute (1).

Supposons, pour fixer les idées, que le courant entre par la droite; dans le calorimètre de droite le courant passe alors du cuivre au bismuth, il y a échauffement; dans le calorimètre de gauche il passe du bismuth au cuivre, il y a refroidissement. Mais, en outre, chaque calorimètre s'échauffe d'une certaine quantité proportionnelle à la résistance des conducteurs qui y sont plongés; toutes les précautions ont été prises pour que cette quantité de chaleur soit la même dans chacun d'eux. Cependant il est rare que ce résultat soit absolument atteint; il y a le plus souvent une légère inégalité entre les résistances des deux branches du couple. S'il n'y avait pas de différence entre les échauffements dus à cette cause, la différence des accroissements de température des deux calorimètres mesurerait (à part les pertes par rayonnement ou communication) le double de l'effet Peltier. Pour éliminer cette différence, on fait passer le courant en sens inverse pendant le même temps que la première fois, et avec la même intensité; la somme des différences des échauffements des calorimètres au bout de chacune de ces deux périodes donne quatre fois l'effet thermique que l'on veut mesurer.

51. Je vais rapporter comme exemple les résultats d'une détermination sur le couple cuivre-bismuth pur.

L'intensité du courant était 0,376.

Première période de quinze minutes.

Thermomètre de gauche.		Thermomètre de droite.	
Avant le passage du courant.	25°,30.	Avant le passage du courant.	25°,31.
Au bout de quinze minutes.	27°,37.	Au bout de quinze minutes.	28°,80.

Seconde période de quinze minutes.

Avant le passage du courant.	27°,38.	Avant le passage du courant.	28°,78.
Au bout de quinze minutes.	30°,99.	Au bout de quinze minutes.	30°,41.

(1) *Voir* la description de cette boussole, *Annales du Conservatoire des Arts et Métiers*, t. II, p. 416.

Il résulte de ces chiffres que pendant la première période le thermomètre de droite a gagné $3^\circ,49$, et celui de gauche $2^\circ,07$ seulement. On en conclut qu'il y a dégagement de chaleur quand le courant passe du cuivre au bismuth. Appelons μ ce dégagement pour le temps de l'expérience et pour l'intensité actuelle; appelons r_d et r_g les réchauffements voltaïques des branches de droite et de gauche du couple sur lequel nous opérons, on a :

$$r_d - r_g + 2\mu = 3^\circ,49 - 2^\circ,07 = 1^\circ,42.$$

Pendant la seconde période, le courant passant en sens inverse, le thermomètre de gauche a gagné $3^\circ,61$, et celui de droite $1^\circ,63$; on a alors

$$r_g - r_d + 2\mu = 3^\circ,61 - 1^\circ,63 = 1^\circ,98.$$

On conclut finalement

$$4\mu = 3^\circ,40, \quad \text{d'où} \quad \mu = 0^\circ,85.$$

Des expériences préliminaires ont montré que la correction due au refroidissement et aux autres causes pouvait être portée à $0^\circ,06$; alors

$$\mu \text{ corrigé} = 0^\circ,91.$$

Tel est l'échauffement moyen d'un des calorimètres pendant quinze minutes. Chacun d'eux vaut en eau $124^{gr},5$; il faut y ajouter la moitié du couple cuivre-bismuth que nous estimons en eau $7^{gr},5$, ce qui fait pour la masse totale échauffée réduite en eau 132 grammes. Il y a donc eu pendant les quinze minutes $132.0,91 = 120^{cal},12$ de dégagées, et par minute 8 calories; le nombre de calories qui seraient dégagées pendant une minute par l'intensité 1 sera donc $\frac{8}{0,376} = 21,27$.

52. C'est ainsi qu'ont été obtenus les nombres consignés au tableau ci-après; ces résultats sont relatifs à une température moyenne de 25 degrés.

UN COURANT correspondant à la réduction de 1gr,314 de cuivre par minute, quand il passe du cuivre	PRODUIT pendant ce même temps un effet thermique égal à	RAPPORT de ces quantités de chaleur aux 977 calories qui correspondent à la réduction par le zinc de 1gr,314 de cuivre dans l'élément à sulfate de cuivre (3).
à l'antimoine de E. B. (1)............	calories. — 14,5	0,0149 = $\frac{1}{67}$
à l'antimoine du commerce..	— 5,1	0,0055 = $\frac{1}{181}$
au fer..	— 2,8	0,0028 = $\frac{1}{349}$
au cadmium..	— 0,51	0,00055 = $\frac{1}{1916}$
au zinc............	— 0,43	0,0004 = $\frac{1}{2271}$
au maillechort..........	+ 2,75	0,0027 = $\frac{1}{355}$
au bismuth pur..........	+ 21,3	0,0218 = $\frac{1}{46}$
au bismuth de E. B. (2)....	+ 28,8	0,0294 = $\frac{1}{34}$

(1) Alliage de M. É. Becquerel : antimoine, 1 équivalent ; cadmium, 1 équivalent ; bismuth, $\frac{1}{5}$ du poids du mélange afin de diminuer sa fragilité.
(2) Alliage de M. E. Becquerel : bismuth, 10 ; antimoine, 1.
(3) Ou rapport des forces électromotrices qui existent au point de jonction de ces métaux à la force électromotrice de l'élément à sulfate de cuivre.

Comme on le voit, les forces électromotrices qui existent aux points de jonction des métaux hétérogènes peuvent atteindre des valeurs assez considérables, telles que 2 et 3 centièmes de la force électromotrice de l'élément à sulfate de cuivre; en combinant les métaux extrêmes, par exemple l'antimoine et le bismuth de E. B., on atteindrait près de $\frac{1}{20}$ de cette même unité. Il n'est pas douteux que si on opérait sur des corps dont les propriétés thermo-électriques fussent plus marquées, tels que le tellure et les sulfures de cuivre, on n'arrivât à des nombres encore plus considérables.

53. Nous allons maintenant rechercher si ces forces électromotrices sont variables avec la température. Nous raisonnerons et nous opérerons sur le couple cuivre-bismuth de E. B., qui donne l'effet Peltier maximum parmi tous ceux inscrits au tableau ci-dessus, et aussi le courant thermo-électrique le plus intense.

Or, d'après M. Edm. Becquerel (1) la force électromotrice entre 0 et 100 degrés du couple cuivre-bismuth de E. B. vaut en nombre rond 0,0062 de la force électromotrice du couple à sulfate de cuivre. En supposant qu'entre ces limites de température le courant du couple en question croisse proportionnellement à la différence des températures des deux soudures (ce que l'expérience m'a montré être suffisamment approché de la vérité), la force électromotrice dudit couple entre 25 et 100 degrés serait

$$0,0062 . \frac{3}{4} = 0,0047.$$

Si cette force électromotrice entre 25 et 100 degrés est due à la différence de celles qui existent aux soudures des deux métaux, le sens du courant montre que celle qui

(1) Edm. Becquerel, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VIII, p. 413.

existe à la soudure chaude doit être plus grande que celle qui existe à la soudure froide d'une quantité égale à 0,0047 de la force électromotrice de l'élément à sulfate de cuivre. Mais alors les effets Peltier à 100 et à 25 degrés devront être entre eux comme

$$\frac{0,0294 + 0,0047}{0,0294} = \frac{0,0341}{0,0294},$$

c'est-à-dire à très-peu près comme $\frac{7}{6}$.

Or, j'estime que l'incertitude dans ces sortes d'expériences, relativement aux effets calorimétriques, est inférieure à $\frac{1}{30}$ du résultat. Il y avait donc lieu d'espérer que malgré les nouvelles difficultés qu'entraîne l'obligation d'opérer à la température de 100 degrés, on pourrait reconnaître d'une manière certaine l'existence d'une variation qui devrait atteindre près de $\frac{1}{6}$ de l'effet total.

54. Voici comment j'ai entrepris cette comparaison.

Au lieu des calorimètres à eau des expériences précédentes, je me suis servi de deux calorimètres en tôle d'acier polie extérieurement, renfermant chacun 2 kilogrammes de mercure. Ces deux calorimètres étaient installés sur une petite planchette placée au fond d'une étuve représentée *fig.* 23, *Pl. II.* Pour assurer autant que possible l'uniformité de la température, cette étuve est fermée à sa partie supérieure par un couvercle en laiton s'appliquant par une large surface sur le fond supérieur de la double enveloppe de l'étuve. Intérieurement, ce couvercle est doublé d'une plaque de caoutchouc durci sur laquelle est collée à chaud, à l'aide du bitume de Judée, une feuille d'étain brillant. Ce couvercle est percé de deux trous pour le passage des thermomètres.

Les conducteurs destinés à amener le courant dans le couple thermo-électrique mis en expérience traversent la

double enveloppe de l'étuve dont ils sont isolés par des rondelles de caoutchouc durci. Entre ces deux enveloppes le conducteur se replie comme le montre la *fig.* 24, afin de se mettre plus sûrement en équilibre de température avec le liquide destiné à maintenir constante la température de l'étuve.

55. La plus grande difficulté que j'aie rencontrée dans ces expériences a été la facilité avec laquelle, à une température de 100 degrés quelque temps soutenue, le mercure traverse tous les vernis et même beaucoup d'enveloppes pour venir attaquer l'alliage de bismuth sur lequel portaient mes expériences. J'ai employé divers vernis, la gomme laque, le bitume de Judée, concurremment avec des garnitures de baudruche, de toile goudronnée, sans pouvoir remédier à cet inconvénient, qui se manifeste surtout à l'endroit de la soudure de l'alliage avec le cuivre. Cela tient à ce qu'on ne peut souder le bismuth ou ses alliages avec les soudures contenant de l'étain et du plomb, sans qu'il se produise de nouveaux alliages fusibles à des températures voisines de 100 degrés. Il devient alors nécessaire de maintenir le contact par des moyens mécaniques, mais sans qu'on doive pour cela se dispenser d'établir la communication électrique au moyen d'une soudure.

Pour éloigner complétement du mercure les barreaux de bismuth, voici la disposition que j'ai employée *fig.* 25 : les deux branches verticales du fer à cheval de bismuth étaient rondes et descendaient chacune au fond d'un tube de cuivre rouge, fermé à sa partie inférieure par une rondelle de même métal brasée. Un petit teton ménagé au centre de chacune de ces rondelles permettait de centrer les barreaux de bismuth au fond des tubes où l'on mettait une petite quantité d'alliage fusible. L'intérieur des tubes était étamé, et l'espace annulaire compris entre chacun d'eux et les cylindres de bismuth (1 millimètre environ) était rempli d'une huile fluide.

A l'extérieur, les tubes de cuivre sont noircis à l'acide nitrique et recouverts d'une forte couche de vernis à la gomme laque. L'expérience a montré que ces conditions suffisent pour éviter tout contact métallique entre le cuivre et le mercure.

L'entrée et la sortie du courant ont lieu par des pattes de cuivre rouge brasées à la partie supérieure des tubes.

Les appendices que l'on remarque en *tt* sont deux petites tiges d'ivoire destinées à maintenir les extrémités des tubes à quelques millimètres au-dessus du fond des calorimètres.

Dans le haut, les barreaux de bismuth sont maintenus au centre des tubes de cuivre par des rondelles *cc* de caoutchouc durci. Enfin, pour éviter des dérangements provenant de la fusion de la soudure lorsqu'on opère à 100 degrés, chaque branche du fer à cheval de bismuth est rappelée au fond de son tube par une traverse convenablement isolée et deux vis. Ces détails sont représentés dans la *fig.* 23.

Pour obtenir des résultats constants dans ces sortes d'expériences, il est désirable que toutes les communications électriques les plus voisines des calorimètres soient faites au moyen de soudures, et que pour celles où cette condition ne peut être remplie on se serve de vis très-fortement serrées.

56. Chacun de mes calorimètres pesait, mercure et enveloppe, 2 kilogrammes. Le couple cuivre-bismuth de E. B. pesait 330 grammes. La valeur de chaque calorimètre réduit en eau se trouvait être en nombre rond de 72 grammes. Cette détermination comporte toujours, ainsi que nous l'avons dit, une légère incertitude, car on ne peut savoir au juste quelle est la portion du couple qui participe à la température de chacun des calorimètres. Mais peu importe ici, car, la masse restant la même dans toutes les expériences, nous n'aurons qu'à comparer les nombres de degrés dont variera la température des calorimètres.

Ici il devient encore plus important de faire avec un soin particulier les corrections du refroidissement et de la chaleur transmise de l'un des calorimètres à l'autre par conductibilité, car les conditions sont différentes aux deux températures 25 et 100 degrés. Voici comment je procédais.

On remarque qu'après l'interruption du courant, chaque thermomètre met un certain temps à atteindre sa température maximum, reste stationnaire pendant quelques minutes, et enfin entre dans sa période de décroissance. Cet effet est dû à l'imparfaite conductibilité du système formé par les barreaux de bismuth et leur enveloppe : ce système fournit de la chaleur au mercure pendant tout le temps que la température de celui-ci reste stationnaire; mais aussi, pendant tout ce temps, il se fait une perte dont la valeur est déterminée par l'excès de la température du calorimètre au-dessus du milieu ambiant; on peut conclure cette perte d'une expérience faite au moment même sur la vitesse du refroidissement. La durée apparente de l'état stationnaire est évidemment prolongée par ce fait que le thermomètre ne commence à descendre qu'un certain temps après que le mercure du calorimètre a quitté cet état stationnaire. Pour établir la correction, je suppose que le couple thermo-électrique cesse de fournir de la chaleur au calorimètre au milieu de la durée de l'état stationnaire du thermomètre.

Quant à la perte pendant le temps du passage du courant, elle s'évalue comme à l'ordinaire, en cherchant la perte pendant le même temps à une température peu différente de la température finale, et prenant la moitié de la quantité observée.

Il y a certainement dans ces corrections une part notable d'incertitude; mais les corrections elles-mêmes étant relativement faibles, comme on va le voir, cette incertitude ne peut affecter le résultat que d'une manière secondaire, et elles ne peuvent jeter aucun doute sur la réalité de celui qui va être constaté.

57. Pour donner une idée plus complète de la manière dont les déterminations ont été effectuées, je rapporterai comme exemple le détail de deux expériences faites aux deux températures précitées.

Température de l'enceinte : 26 degrés;
Intensité constante : $0,333 = \sin 19^\circ 28'$.

TEMPÉRATURE du calorimètre de gauche.	HEURE.	TEMPÉRATURE du calorimètre de droite.	TEMPÉRATURE du calorimètre de gauche.	HEURE.	TEMPÉRATURE du calorimètre de droite,
	le courant passe			le courant passe	
25°,84	de 7h 8m	25°,43	25°,40	de 7h 43m	25°,26
	à 7 18			à 7 53	
28,85	7 19	26,77	26,94	7 54	28,30
28,86	7 20	26,88	27,03	7 55	28,33
28,86	7 21	26,94	27,07	7 56	28,36
28,85	7 22	26,98	27,10	7 57	28,36
28,82	7 23	27	27,10	7 58	28,36
28,78	7 24	27	27,10	7 59	28,34
28,74	7 25	27	27,10	8	28,30
28,70	7 26	27	27,10	8 1	28,28
28,64	7 28	27	27,10	8 2	28,25
28,53	7 29	27	27,08	8 3	28,20
28,47	7 30	26,97	27,06	8 4	28,15
28,20	7 35	26,87	27,04	8 5	28,10
			26,90	8 10	27,88
On refroidit les deux calorimètres de manière à les ramener à une température très-peu différente de la température initiale; on s'assure que leur état est bien stationnaire, et on fait de nouveau passer le courant pendant dix minutes après en avoir changé le sens.					

De ces données je conclus, toutes corrections faites,

$$4\mu = 3^\circ,08.$$

Expérience à 100 degrés; *même intensité que ci-dessus.*

TEMPÉRATURE du calorimètre de gauche.	HEURE.	TEMPÉRATURE du calorimètre de droite.	TEMPÉRATURE du calorimètre de gauche.	HEURE.	TEMPÉRATURE du calorimètre de droite.
	le courant passe			le courant passe	
99°,58	de 6h 40m à 6 50	99°,70	99°,24	de 7h 26m à 7 36	99°,72
102,63	6 50½	100,70	100,44	7 37	102,70
102,65	6 51	100,76	100,53	7 38	102,70
102,74	6 52	100,82	100,58	7 39	102,70
102,61	6 53	100,86	100,60	7 40	100,67
102,56	6 54	100,90	100,60	7 41	100,60
102,50	6 55	100,90	100,59	7 42	100,55
102,46	6 56	100,90	100,59	7 43	100,50
102,40	6 57	100,87	100,58	7 44	100,43
102,32	6 58	100,85	100,57	7 45	100,37
102,19	7	100,80	100,46	7 50	100,04
101,87	7 5	100,66	100,35	7 55	101,72
101,59	7 10	100,54			
Après avoir ramené les calorimètres à la température de l'enceinte, on fait passer à nouveau le courant en sens contraire,					

Des données de ce tableau, j'ai conclu que pour cette expérience, toutes corrections faites,

$$4\mu = 3°,98.$$

58. Voici maintenant les résultats des diverses expériences :

A 25 degrés.		A 100 degrés.	
Expér. de dix minutes...	3°,08	Expér. de dix minutes.	3°,89
»	3,09	»	3,98
Expér. de quinze minutes ramenée à dix minutes.	3,11	»	3,97
Moyenne.........	3,09	Moyenne.......	3,95

On voit que ces différentes déterminations présentent un accord très-satisfaisant; l'incertitude qui résulte des corrections paraît devoir être plus grande pour les expériences faites à basse température, puisque la période stationnaire des thermomètres est plus longue; mais l'exactitude de ces corrections résulte évidemment de ce fait qu'une expérience de quinze minutes a donné sensiblement les mêmes résultats que les expériences de dix minutes.

Je ferai remarquer en outre que les six déterminations ci-dessus ne sont pas choisies entre un plus grand nombre; ce sont les résultats de six expériences faites consécutivement lorsque les appareils eurent été amenés à leur forme définitive.

Ainsi, tout compte fait, les effets de chaleur qui ont lieu à la jonction du cuivre et du bismuth de E. B., aux températures de 25 et de 100 degrés, sont différents de plus de $\frac{1}{5}$ de leur valeur moyenne, et, d'après la proposition établie ci-dessus, il doit en être de même des forces électromotrices qui existent à ces soudures.

Dans les raisonnements antérieurs, cette variation n'avait été estimée qu'à près de $\frac{1}{6}$ seulement. La différence est notable, et il ne paraît pas qu'on puisse la mettre tout entière sur le compte des erreurs d'observation qui peuvent subsister dans mes expériences. Mais il faut remarquer, d'une part, que les nombres qui ont servi aux raisonnements en question peuvent varier notablement d'un échantillon à l'autre, rien que par le recuit, ainsi que l'a reconnu M. Edm. Becquerel; le nombre trouvé par ce physicien pourrait donc ne pas convenir absolument aux métaux qui constituaient mon couple. D'autre part, nous verrons ci-après que l'effet Thomson est la source d'une force électromotrice qui intervient dans l'effet final, et sans qu'il nous soit possible dès à présent d'é-

valuer d'une manière précise la part qu'on lui doit attribuer, nous pouvons dire qu'elle est appréciable. Il n'y a donc pas lieu de s'étonner de la différence entre le résultat de l'expérience et celui que nous avions prévu.

59. Avant de quitter ce sujet, je ferai remarquer que si on évalue en calories l'effet thermique auquel a donné lieu, dans les expériences ci-dessus, le passage du courant, en ramenant, bien entendu, cet effet à la durée d'une minute et à l'intensité 1 de courant, on trouve un nombre notablement plus faible que celui correspondant aux expériences dont j'ai donné le résultat dans le tableau de la page 248. On ne trouve, en effet, à la température de 25 degrés, que 17 calories au lieu de 21 qu'on aurait trouvées pour le bismuth, dont l'alliage employé dans ces dernières expériences s'est trouvé se rapprocher beaucoup par sa force électromotrice, que j'ai trouvée être à celle du bismuth pur comme $\frac{87}{81}$. Voici l'explication de cette circonstance.

Pour fabriquer le couple thermo-électrique dont il s'agit, je n'avais plus de bismuth purifié, et j'ai dû employer le bismuth du commerce, qui est toujours très-impur. D'autre part, on a dû commencer par tourner isolément les deux branches verticales, puis, pour réunir leurs extrémités supérieures, on les a engagées dans un moule où l'on a versé du même alliage bien chaud. Il s'est trouvé que le métal employé à cette opération présentait une hétérogénéité notable par rapport à celui qui formait les branches verticales. J'ai reconnu, en effet, que si on maintient les parties A, B et D (*fig.* 25, *Pl. II*) à une même température, et qu'on chauffe en C, il y a production d'un courant assez énergique; de même si on chauffe en B, les autres points étant à une même température. La conséquence de ceci est que, dans les expériences calorimétriques, le courant qui déterminait un réchauffement en A déterminait un re-

froidissement en B; par conséquent, une certaine partie de la chaleur dégagée en A se trouvait disparaître par communication; des effets inverses se produisaient dans l'autre branche CD.

Cette circonstance devait donc diminuer la valeur absolue des effets calorifiques observés dans les divers cas, mais elle ne pouvait altérer aucunement le rapport de ces mêmes effets, et c'est ce rapport qui importe dans la question actuelle.

60. Nous conclurons donc de ce chapitre :

1° *Il existe une force électromotrice au point de jonction de deux conducteurs hétérogènes.*

2° *En mesurant en calories l'effet Peltier produit à la jonction de deux métaux par un courant d'intensité connue, on peut avoir la mesure de la force électromotrice qui existe à cette jonction.*

3° *L'effet Peltier est fonction de la température, au moins pour le couple cuivre-bismuth de E. B., et par conséquent il existe aux soudures chaude et froide d'un circuit composé de ces deux métaux, des forces électromotrices différentes; leur différence correspond au sens du courant thermo-électrique fourni par ce couple.*

VII.

Étude de l'effet Thomson. — Il est proportionnel à l'intensité du courant. — Sa valeur relative pour différents métaux.

61. J'ai rappelé ci-dessus comment M. W. Thomson avait été amené à concevoir l'existence du phénomène auquel il a donné le nom de *transport électrique de la chaleur* (1). Le lecteur trouvera dans ce recueil (2) la description som-

(1) Il faut avoir soin de ne pas prendre à la lettre le terme dont M. W. Thomson s'est servi pour désigner son phénomène. *Voyez* à ce sujet la Note de M. Verdet, à la suite du Mémoire que je cite ci-après.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIV, p. 105.

maire des appareils employés par ce savant pour vérifier son principe. L'importance du fait et la délicatesse des expériences nécessaires pour cette vérification m'ont engagé à chercher une méthode expérimentale différente de celle mise en usage par le physicien anglais. J'ai réussi à mettre en évidence cette action du courant électrique par une disposition d'appareil à la fois très-simple et très-sensible; elle m'a servi à opérer sur plusieurs métaux, dans des conditions permettant d'établir entre eux une comparaison au moins approximative, et elle contribuera, je l'espère, à rendre classique la démonstration de ces nouveaux et si intéressants phénomènes.

Quelques explications préliminaires sont nécessaires pour bien faire comprendre le mécanisme des effets qui se produisent dans ces expériences.

Considérons (*fig.* 27, *Pl. III*) un conducteur métallique AB chauffé en son milieu sur une certaine longueur MN, et refroidi à partir des points A et B. Les températures des divers points du barreau étant stationnaires, élevons en chaque point de AB une ordonnée proportionnelle à la température de ce point, nous obtiendrons ainsi la courbe A*mn*B, par exemple (c'est la courbe représentée en trait plein, et il y faut lire *m* et *n* au lieu de M et N, gravés par erreur).

Faisons maintenant passer un courant électrique dans le conducteur AB. D'après les lois connues, ce courant échauffera chaque élément de AB proportionnellement à la résistance de cet élément et au carré de l'intensité. Cet échauffement est indépendant du sens du courant. Si le principe de M. W. Thomson n'existait pas, l'effet du passage du courant serait seulement de changer la distribution des températures stationnaires dans les portions AM et NB, et cela d'une manière identique, quel que soit son sens. Représentons par des arcs de courbe ponctués (en petits points) ce que deviendrait alors la courbe des températures.

Mais d'après le principe de M. W. Thomson, il n'en sera pas ainsi. Supposons que le conducteur soit en fer, et que le courant marche dans le sens indiqué par la flèche : la partie MA, dans laquelle il marche dans le même sens que la chaleur (dont le mouvement est indiqué par de petites flèches non empennées), sera échauffée moins que proportionnellement au carré de l'intensité du courant; au contraire, la partie BN sera réchauffée plus que proportionnellement à cette intensité. Il en résultera une altération différente dans les courbes des températures de ces deux portions du conducteur. Je représente les nouvelles courbes en traits interrompus. Si avant le passage du courant ces portions de courbe étaient égales, elles ne le seront plus, et si alors nous plaçons des thermomètres en des points P et Q également distants des extrémités A et B, ces thermomètres marqueront des températures Pp et Qq inégales, dont la différence sera le double de l'effet signalé par M. W. Thomson.

Mais l'identité préalable de la distribution des températures dans les deux portions du conducteur est une condition difficile à remplir; on s'affranchit de cette condition, et on augmente en chaque point les variations que l'on veut mesurer, en intervertissant le sens du courant, et au lieu de faire la différence des lectures de deux thermomètres placés en deux points P et Q, on fait la différence des deux lectures d'un même thermomètre placé en P.

C'est ainsi qu'a opéré M. W. Thomson, en employant des conducteurs métalliques d'une masse considérable et des thermomètres ordinaires.

62. Voici maintenant le principe de la disposition dont je me suis servi. Je recourbe le conducteur en forme de fer à cheval (*fig.* 28, *Pl. III*), de manière à placer en regard l'une de l'autre les parties MA et NB, entre lesquelles je place une pile thermo-électrique plate.

On voit qu'alors deux points opposés P et Q, également

distants des extrémités, donnent lieu dans cette pile thermo-électrique à des courants de sens contraires, dont la différence par conséquent agit seule sur le galvanomètre joint à la pile. Les choses se passent de la même façon pour tous les autres points de MA et de NB, de telle sorte que les différences de température de ces deux portions de conducteur se trouvent totalisées en une seule indication. La différence des déviations obtenues lorsqu'on change le sens du courant mesure donc le quadruple de l'effet que l'on veut apprécier.

Quand on veut se borner à la démonstration de l'existence du phénomène, on peut, comme l'a fait M. W. Thomson, se servir du courant lui-même pour déterminer l'élévation de la température du conducteur au-dessus de celle du milieu ambiant. Mais on n'est pas alors aussi facilement maître de la distribution des températures, que lorsqu'on fait en sorte, au contraire, que l'échauffement produit par le passage du courant soit très-faible, ce qui est la meilleure condition quand on veut essayer de comparer entre eux différents métaux.

63. *Description des appareils.* — La pile thermo-électrique que j'ai employée se compose de treize éléments bismuth et antimoine juxtaposés, de manière à former un rectangle de 30 millimètres de longueur sur 22 de largeur; ils sont noyés dans un mélange de cire et de résine et maintenus entre deux plaques d'ivoire, qu'ils débordent par leurs extrémités d'une couple de millimètres de chaque côté. Les conducteurs sont parfaitement dressés; il en est de même de chaque rangée de soudures, le contact peut alors avoir lieu exactement; pour éviter toute communication métallique entre la pile et le conducteur, ce dernier reçoit une forte couche de vernis à la gomme laque, et en outre chaque rangée de soudures est garnie de quatre épaisseurs d'une baudruche très-mince, qu'on fait adhérer entre elles et avec la pile au moyen d'une petite quantité de cire molle inter-

posée. La pratique m'a fait reconnaître que cette multiplicité d'épaisseurs isolantes était nécessaire; sans cela, il arrive que pendant une longue série d'expériences, quelques fines limailles métalliques finissent par s'attacher aux faces de la pile, traversent les couches protectrices, et établissent des communications avec les lames parcourues par le courant dont on veut apprécier l'effet; de là des perturbations sur le galvanomètre, contre lesquelles on ne saurait trop se mettre en garde.

Au lieu de replier en fer à cheval le conducteur soumis à l'expérience, il vaut mieux le couper en deux et remplacer la partie courbe du fer à cheval par une lame métallique suffisamment mince et en outre ondulée *m* (*fig.* 30 *bis*), afin de permettre aux deux branches du conducteur de venir s'appliquer sans un trop grand effort sur les deux rangées de soudures de la pile. Le contact est maintenu au moyen de deux pinces dont voici la description.

PP (*fig.* 29) est une forte lame de laiton, dont les extrémités, recourbées à angle droit, portent chacune une vis en ivoire V. Ces deux vis serrent les conducteurs CC sur les faces *pp* de la pile thermo-électrique.

ii sont les plaques d'ivoire qui servent d'armature à cette pile.

Q est un support adhérent à la pince qui a pour objet de faire en sorte que les extrémités des vis VV se trouvent toujours placées précisément à la hauteur des faces de la pile. De cette façon, le serrage est toujours normal à celles-ci.

La partie horizontale PP, quoique forte, peut néanmoins fléchir sous une certaine pression; avant le serrage, elle est légèrement courbée en dedans. Le but de cette précaution est d'empêcher la pile d'être brisée par un serrage trop violent, et aussi de rendre la pression à peu près constante pendant toute la durée de l'expérience, malgré la dilatation des métaux.

Ces détails, et d'autres qui vont suivre, paraissent peut-

être minutieux, mais ils sont nécessaires pour permettre de répéter ces expériences, et surtout pour faire comprendre comment j'ai pu obtenir des résultats d'une certaine précision, avec cette condition difficile qui consiste à maintenir les deux faces d'une pile thermo-électrique à des températures voisines de 50 degrés, ne différant entre elles que de quantités le plus souvent inférieures à $\frac{1}{10}$ de degré centigrade.

Nous avons dit que les lames soumises à l'expérience étaient réunies entre elles par une de leurs extrémités au moyen d'un conducteur flexible; l'autre extrémité de chacune d'elles pénètre, au travers d'une plaque de caoutchouc vulcanisé à laquelle le moulage a donné une forme convenable, dans une boîte renfermant de la glace fondante.

Comme les conducteurs qui amènent le courant sont généralement hétérogènes avec les barreaux mis en expérience, et qu'alors l'effet Peltier aux points de contact est quelquefois considérable, il faut qu'une longueur notable de ces barreaux pénètre dans la boîte à glace de même que dans la bouilloire; j'ai reconnu qu'avec une longueur de 7 centimètres on se trouvait, dans tous les cas, à l'abri de cette cause de perturbation.

L'appareil qui sert à chauffer les autres extrémités des conducteurs est représenté en coupe, élévation et plan par les *fig.* 30 et 30 *bis*, *Pl. III.*

G, générateur de vapeur chauffé par une lampe à alcool.

La vapeur provenant de ce générateur circule dans une double enveloppe entourant un vase M. La vapeur passe de cette double enveloppe dans ce vase par deux orifices rectangulaires placés latéralement, et dont l'un se voit en *nn*.

Les bulles de vapeur, avant de s'échapper dans l'atmosphère par le tuyau T, barbottent dans le liquide renfermé dans le vase M, et qui baigne l'extrémité des barreaux AB, A'B' qui sont soumis à l'expérience.

t est un trou pour évacuer le trop-plein.

EE, écran formé par un vase métallique plat rempli d'eau.

gg, pinces de la pile thermo-électrique placée entre les deux barreaux; les fils qui en partent se rendent au galvanomètre.

VV, vis des pinces (représentées *fig.* 29 et décrites plus haut) qui servent à appliquer les barreaux sur les faces de la pile.

Les extrémités B, B′ des barreaux pénètrent dans un vase contenant de la glace pilée; mais la glace ne peut venir au contact des barreaux, elle est tenue à distance par une cage de toile métallique *cccc*. L'expérience a fait reconnaître qu'on ne peut avoir de stabilité dans les indications de la pile thermo-électrique lorsque la glace vient au contact des barreaux, parce que, à chaque instant, les conditions de ce contact changeant à mesure que la glace fond, les barreaux ne sont plus refroidis de la même manière. Avec la disposition employée, on est à peu près à l'abri de toute perturbation de ce côté; mais, pour atteindre une constance parfaite, il faudrait pouvoir agiter constamment le liquide d'une manière uniforme, soit à l'aide d'un agitateur mis en mouvement par un mécanisme, soit par un courant de gaz.

bbbb, quatre petites bouteilles remplies de mercure communiquant, deux avec la pile, les deux autres avec les extrémités B, B′ des conducteurs.

En plongeant dans ces bouteilles un système formé de deux fils de cuivre isolés l'un de l'autre et disposés parallèlement dans un cas, en croix dans l'autre, on fait passer le courant dans les conducteurs dans un sens ou dans l'autre.

ii, conducteurs qui amènent le courant de la pile.

64. Malgré toutes les précautions prises *à priori*, on n'atteint jamais du premier coup un équilibre parfait entre les effets des deux lames sur la pile thermo-électrique, en l'absence du courant électrique, et l'aiguille du galvanomètre

s'écarte alors plus ou moins du zéro de la graduation. En retournant la pile bout pour bout, on trouve quelle est celle des deux positions pour laquelle l'écart est le moindre; si la différence est encore beaucoup trop considérable, on diminue légèrement la section du conducteur qui est trop chaud. On fait alors passer le courant, et on observe si, quand on en change le sens, l'aiguille est déviée de part et d'autre du zéro, de quantités à peu près égales. Si cela n'a pas lieu, on modifie de la quantité convenable la distribution des températures dans les lames, en plaçant à cheval sur leurs parties découvertes, à un bout ou à l'autre, de petites pinces formées de deux petites lames de cuivre très-étroites, soudées sur une lame de même métal plus large et plus longue.

Pour réussir dans ces tâtonnements, il ne faut pas les faire avec trop de précipitation, car l'équilibre est le plus souvent assez long à s'établir; il faut généralement attendre cinq minutes pour que l'aiguille du galvanomètre prenne une position définitive après chaque changement de sens du courant.

65. *L'effet Thomson est proportionnel à l'intensité du courant.* — Une fois l'effet annoncé par M. Thomson reconnu exact, la première question à résoudre était la loi de sa variation avec l'intensité du courant. J'ai choisi pour cette étude le maillechort, métal pour lequel l'effet en question est très-marqué sans être trop fort, ce qui m'eût empêché de faire varier l'intensité du courant dans des limites très-étendues.

J'ai installé dans l'appareil deux tiges de maillechort bien recuites, ayant une section de 30 millimètres carrés environ. Cette section, assez considérable, est motivée par l'obligation de faire en sorte que la chaleur dégagée par le passage du courant dont on veut faire varier l'intensité ne soit pas considérable, car alors elle pourrait changer trop notablement la distribution des températures dans les bar-

reaux, condition dont nous ne pouvons facilement prévoir l'influence sur l'effet final. On verra ci-après que j'ai mesuré l'effet calorifique total d'un courant d'intensité moyenne dans les conducteurs soumis à l'expérience; les modifications qu'il introduit dans la distribution des températures sont peu considérables, leurs variations à plus forte raison seront négligeables; nous reviendrons d'ailleurs plus bas sur cette question.

Voici les résultats que m'ont fournis quatre séries d'expériences faites sur ces barreaux de maillechort :

I Intensité du courant.	E Nombres proportionnels à l'effet sur la pile thermo-électrique (1).	$\frac{E}{I}$
0,783	183	234
0,567	129	228
0,456	99	217
0,278	67	240

(1) J'aurais voulu pouvoir me servir, dans ces expériences et celles qui vont suivre, d'un magnétomètre à réflexion; mais je n'avais à ma disposition que le galvanomètre dont j'ai parlé plus haut. Pour l'utiliser, je l'ai gradué avec le plus grand soin, à l'aide d'un courant dérivé, par comparaison avec ma boussole des sinus. J'ai ainsi construit la courbe des intensités correspondantes aux divers degrés de ce galvanomètre; chaque degré était représenté par une longueur de 2 millimètres, et l'intensité correspondante à la déviation de 10 degrés par 12 millimètres à très-peu près. Les nombres contenus dans la seconde colonne du tableau ci-dessus sont la traduction, faite au moyen de cette courbe, des déviations du galvanomètre en intensités du courant provenant de la pile thermo-électrique, intensités qu'on peut admettre, dans les circonstances où nous sommes placés, comme proportionnelles aux différences de température des deux faces opposées de cette pile.

Cette graduation a mis en évidence ce fait, qu'un même courant ne dévie pas les aiguilles de quantités égales de part et d'autre du zéro. Cette différence est due en partie peut-être à des attractions locales dont il est bien difficile de s'affranchir complétement, mais surtout à ce que les systèmes astatiques s'écartent toujours notablement du plan du méridien magnétique dans leur position d'équilibre. C'est là une circonstance à laquelle on doit avoir égard dans les expériences de quelque précision.

On voit d'après ce tableau que le rapport $\frac{E}{I}$ est aussi sensiblement constant qu'on peut l'espérer dans des expériences où l'on a à lutter contre tant de causes de perturbation ou d'incertitude; d'ailleurs, les différences qu'on remarque dans les nombres de la dernière colonne sont distribuées tout à fait irrégulièrement, ce qui montre qu'elles doivent tenir aux erreurs de l'expérience.

Nous regarderons donc comme établi que *l'effet Thomson est proportionnel à l'intensité du courant.*

D'après cela, le rapport $\frac{E}{I}$ n'est autre chose que l'effet Thomson qui serait produit par l'unité d'intensité du courant; c'est ici celle d'un courant qui produirait dans ma boussole une déviation de 90 degrés. Elle serait fournie en moyenne par deux éléments de Bunsen, de surface triple (tels que je les ai décrits ci-dessus), agissant dans un circuit d'une résistance totale égale à environ 3 mètres de fil de cuivre de 1 millimètre.

66. Cette loi de proportionnalité a une importance fondamentale au point de vue de l'interprétation des phénomènes dont il s'agit; en attendant, elle va servir avantageusement dans la comparaison des divers métaux, en nous permettant de ramener les effets observés à ce qu'ils seraient pour une même intensité du courant, que l'on ne saurait employer effectivement; car, pour les uns, les effets très-faibles ont besoin d'être amplifiés en augmentant l'intensité; pour les autres, au contraire, il faut diminuer cette intensité, sans quoi les déviations du galvanomètre atteindraient la limite pour laquelle cet instrument perd toute sensibilité.

Pour éviter les périphrases, j'appellerai dorénavant *phénomènes électro-thermiques* les phénomènes de chaleur découverts par M. Thomson, et auxquels il avait donné le nom de *transport électrique de la chaleur*; il me semble que cette dernière dénomination est propre à faire conce-

voir une idée fausse de la nature de ces phénomènes; au contraire, l'expression *électro-thermique* a tout au moins l'avantage de ne rien préjuger.

Des causes perturbatrices des phénomènes électro-thermiques; leur élimination.

67. L'effet Peltier et l'effet Thomson sont des effets réversibles avec le sens du courant; le premier a lieu entre deux systèmes de molécules hétérogènes par leur constitution, mais qui sont à la même température; le second ne doit avoir lieu, par définition même, qu'entre deux systèmes, homogènes quand ils sont à la même température, mais qui deviennent sans doute hétérogènes quand ils sont à des températures différentes. Pour étudier convenablement les phénomènes électro-thermiques, il faudrait pouvoir le faire dans des conducteurs n'offrant aucune hétérogénéité partielle, antérieure à une inégale distribution des températures; or, depuis la découverte des courants thermo-électriques, tous les observateurs ont reconnu la difficulté qu'on éprouve à se procurer des conducteurs pouvant être regardés comme homogènes dans toutes leurs parties; on peut, il est vrai, les essayer par l'application de la chaleur en leurs divers points, mais ce procédé ne saurait guère révéler une hétérogénéité existant entre des parties très-peu étendues, telles que celles qui peuvent être dues à des actions mécaniques violentes, exercées sur une région restreinte, la formation de cristaux un peu volumineux à l'intérieur d'une masse, comme cela a lieu à un très-haut degré pour le bismuth, etc. Ces hétérogénéités très-circonscrites ne se traduisent que par des courants thermo-électriques très-faibles, parce que des parties voisines sont généralement à des températures très-peu différentes; mais les effets Peltier qui en résultent quand on fait traverser le conducteur par un courant un peu énergique deviennent considérables, et peuvent masquer l'effet

Thomson en viciant les indications thermométriques, forcément locales, par lesquelles on veut le manifester. C'est ainsi qu'on peut s'expliquer les difficultés que M. W. Thomson déclare avoir rencontrées lorsqu'il a cherché à reconnaître l'existence de son phénomène sur des barres métalliques de grande section, difficultés qui l'ont forcé à employer des faisceaux de lames plus minces; à mon avis, l'avantage de cette disposition était seulement d'arriver à l'homogénéité par une grande variété d'hétérogénéité dans une même matière, des hétérogénéités de sens différent étant réunies dans un même lieu de l'espace.

Je vais montrer comment, en joignant un retournement à mon procédé d'observation différentielle, on peut éliminer toutes les influences perturbatrices changeant de signe avec le sens du courant, telles que la trempe, le récrouissage, la texture cristalline, le défaut d'homogénéité, etc., à la condition bien entendu que ces accidents de texture ne seront pas trop multipliés ni trop irrégulièrement répartis dans l'intérieur des conducteurs, ce qui a lieu notamment pour le bismuth pur, dont la tendance à la cristallisation est si grande, que les effets varient souvent du simple au double, et quelquefois même changent de signe en divers points du périmètre d'une même section d'un barreau de ce métal.

68. Voici comment j'opère :

Je numérote 1 et 2 les bouts B et B' de chacune des deux lames du métal sur lequel j'opère, et, dans une première opération, je les place, par exemple, dans l'ordre indiqué par la *fig.* 31. Si on appelle ε l'effet électro-thermique que nous voulons mesurer, c'est-à-dire celui produit par le passage du courant en vertu de l'inégale distribution de la température, et e, e' la somme de tous les autres effets thermiques réversibles qui peuvent avoir lieu dans chaque conducteur, on aura :

Dans AB..................	$\varepsilon + e$	pour un sens du courant (celui par exemple qui est indiqué par les flèches).
Dans A′B′.................	$-\varepsilon - e'$	
Effet sur la pile thermo-électrique............	$2\varepsilon + e + e'$	[1]

De même :

Dans AB..	$-\varepsilon - e$	pour l'autre sens du courant.
Dans A′B′.................	$+\varepsilon + e'$	
Effet sur la pile thermo-électrique............	$-2\varepsilon - e - e'$	[2]

La différence des quantités [1] et [2] donne

$$\delta = 4\varepsilon + 2e + 2e'.$$

Tel est le résultat de la première opération.

Démontons maintenant l'appareil et retournons les barreaux bout pour bout, de manière que l'ensemble soit disposé comme l'indique la *fig.* 32.

Nous aurons :

Dans AB..................	$\varepsilon - e$	pour le premier sens du courant.
Dans A′B′.................	$-\varepsilon + e'$	
Effet sur la pile thermo-électrique............	$2\varepsilon - e - e'$	[3]

Puis :

Dans AB..................	$-\varepsilon + e$	pour le second sens du courant.
Dans A′B′.................	$+\varepsilon - e'$	
Effet sur la pile thermo-électrique............	$-2\varepsilon + e + e'$	[4]

La différence des deux quantités [3] et [4] donne

$$\delta' = 4\varepsilon - 2e - 2e',$$

et on voit que

$$\delta + \delta' = 8\varepsilon.$$

Tous les effets, autres que celui qui nous intéresse en ce moment, sont donc éliminés.

Comparaison des pouvoirs électro-thermiques de divers métaux.

69. On peut se rendre compte des phénomènes électro-thermiques, en admettant qu'un conducteur étant donné, lorsqu'un courant électrique passe d'une tranche dont la température est T à une autre dont la température est $T + dT$, il y a, suivant la nature de ce conducteur, dégagement ou absorption de chaleur. Supposons que, dans ces conditions, un courant d'intensité i traversant l'unité de section d'un conducteur produise pendant l'unité de temps un effet calorifique, estimé en calories, que nous représenterons par dE, nous sommes autorisés à écrire

$$dE = iU\,dT,$$

U étant une certaine fonction de la température T, fonction propre à chaque corps.

Si la section du conducteur était s, l'intensité du courant dans chaque unité de surface de cette section serait $\frac{i}{s}$, et alors l'effet thermique total pour cette section serait

$$s\,\frac{dE}{i}\,\frac{i}{s} = dE,$$

c'est-à-dire que l'effet thermique en question doit être indépendant de la section du conducteur (1).

---

(1) J'admets dans mon raisonnement l'hypothèse de Ohm, que lorsqu'un courant électrique parcourt un conducteur homogène, il traverse effectivement tous les points d'une même section de ce conducteur. Plusieurs physiciens, surtout à l'étranger, persistent à battre en brèche cette hypothèse. Sans prendre parti pour ou contre, je ferai remarquer que le raisonnement ci-dessus en est réellement indépendant; en effet, si la totalité de la section du conducteur n'était pas traversée par le courant, il y en aurait toujours une portion plus ou moins grande qui le serait : il n'y a alors qu'à appeler s la section effectivement traversée. La même remarque s'appliquerait aux effets Peltier que l'expérience montre être aussi indépendants de la section des conducteurs, sans qu'on puisse rien en inférer en faveur de l'hypothèse de Ohm.

Si maintenant nous faisons $i = 1$, nous aurons

$$\frac{dE}{dT} = U,$$

ce sera le *coefficient électro-thermique vrai* du corps considéré à la température T.

L'effet thermique total, compris entre une tranche dont la température est T_0 et celle dont la température est T_1, sera

$$E = i \int_{T_0}^{T_1} U\,dT,$$

et la quantité

$$\varepsilon = \frac{E}{i(T_1 - T_0)} = \frac{\int_{T_0}^{T_1} U\,dT}{(T_1 - T_0)}$$

sera le *coefficient électro-thermique moyen* ou *pouvoir électro-thermique* du corps considéré entre les températures T_0 et T_1 (1).

(1) Je crois utile de faire remarquer que la loi élémentaire que je suppose ici ne s'accorde pas avec celle que M. Verdet, dans une Note qui suit son analyse du Mémoire de M. W. Thomson (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIV, p. 123), proposait comme la plus simple et qui l'est.

En effet, d'après ce que j'admets, la quantité de chaleur totale dégagée par le courant passant d'une tranche dont la température est T_0 à celle dont elle est T_1 serait représentée par

$$i \int_{T_0}^{T_1} U\,dT,$$

et, par conséquent, indépendante de la longueur du conducteur comme elle l'est de sa section, c'est-à-dire de la forme même du conducteur.

M. Verdet supposait l'expression $\nu i \frac{dT}{dx} \cdot dx$ pour l'effet calorique élémentaire dans une tranche dx dont l'abscisse est x, ν étant une constante. Si donc on veut avoir l'effet calorifique total entre les tranches dont les abscisses étant x_0 et x_1 les températures sont T_0 et T_1, ce sera

$$\nu i \int_{x_0}^{x_1} \frac{dT}{dx}\,dx = \nu i (T_1 - T_0).$$

Cela revient donc à supposer la fonction U constante dans l'intervalle des températures considérées, mais il paraît peu probable que cette constance existe réellement.

Pour arriver à connaître cette quantité, on pourrait étudier la distribution des températures dans le conducteur avant et pendant le passage du courant; mais un tel procédé peut être déclaré inapplicable, à moins de dimensions considérables données aux conducteurs; il comporte d'ailleurs toutes les difficultés de la détermination des pouvoirs conducteurs pour la chaleur. J'ai préféré le procédé différentiel dont j'ai donné ci-dessus la description, et qui, moins rigoureux en principe, a l'avantage d'être plus direct, de multiplier l'effet que l'on veut mesurer, et enfin de pouvoir s'appliquer plus rapidement à un assez grand nombre de métaux. C'est ce procédé que je vais examiner maintenant pour justifier de l'approximation qu'il peut permettre d'atteindre.

70. Étant donné un conducteur AB, dont les extrémités sont maintenues à deux températures constantes, quand le courant ne passe pas, la courbe des températures est, je suppose, représentée (*fig.* 33) par la courbe en traits pleins CMB. Quand nous faisons passer le courant électrique, si l'effet se bornait à un dégagement de chaleur proportionnel au carré de l'intensité, la courbe des températures se relèverait suivant la ligne tracée en points; elle ne changerait d'ailleurs pas avec le sens du courant. Mais à cause de l'effet secondaire qui nous occupe, cette courbe des températures sera modifiée différemment, pour chacun des deux sens du courant, suivant deux arcs pq et $p'q'$ représentés en traits interrompus. En employant deux conducteurs parcourus en sens inverse par un même courant, et la pile thermo-électrique occupant sur chacun d'eux l'espace PQ, nous aurons une indication galvanométrique proportionnelle à l'aire $pp'qq'$. Cette quantité est fonction du produit εi, qui représente l'effet calorifique moyen produit entre certaines températures voisines de celles des points P et Q. Comme d'ailleurs l'expérience nous a montré que les indications de la pile thermo-élec-

trique étaient, pour un même conducteur, placé dans les mêmes circonstances, proportionnelles à i, nous devons en conclure qu'elles sont aussi proportionnelles à ε.

Pour être autorisés à mesurer ainsi par les indications de cette pile le coefficient ε dans diverses substances, il nous suffira donc de faire en sorte que rien ne change d'une détermination à une autre, sauf la nature de la substance. A cet effet, nous donnerons à tous nos conducteurs la même longueur, nous placerons la pile thermo-électrique au même endroit, nous plongerons les extrémités des conducteurs dans les mêmes bains de température constante; enfin nous ferons en sorte que la loi de la distribution des températures soit la même.

71. Or, nous savons que cette loi est représentée par la formule

$$y = Me^{ax} + Ne^{-ax},$$

quand aucun courant ne traverse le conducteur.

La constance des coefficients M et N est satisfaite par celle de la longueur des conducteurs et des températures extrêmes. Il reste à rendre a constant.

Or, on sait que l'on a

$$a^2 = \frac{hp}{sk},$$

h étant le *coefficient de déperdition superficielle*;
s » la *section transversale* du conducteur;
p » le *périmètre* de cette section;
k » le *coefficient de conductibilité pour la chaleur*.

On fait donc h constant en recouvrant tous les conducteurs d'un même vernis épaissi par du noir de fumée; on donne pour tous la même valeur à p; puis, comme le coefficient k varie avec chaque substance, c'est le produit sk que l'on rend constant. A cet effet, il suffit de se donner la valeur de ce produit pour la substance dont le coefficient de conductibilité est pris pour unité, et les dimensions de la section se trouvent facilement, par ce

problème de Géométrie élémentaire : « construire un rectangle, connaissant son périmètre et sa surface. »

Quant à l'échauffement primaire produit par le passage du courant, il changera la distribution des températures dans les conducteurs ; mais nous allons voir que cette altération n'est pas par elle-même considérable, et que par conséquent ses variations, d'un cas à l'autre, ne seront pas importantes ; elles seront d'ailleurs fort atténuées par cette circonstance, que les coefficients de conductibilité pour la chaleur et pour l'électricité sont manifestement égaux.

72. Il m'a semblé utile d'avoir une idée de la distribution des températures dans mes conducteurs. J'ai opéré sur un barreau de maillechort, ce métal se trouvant par toutes ses propriétés vers le milieu de la liste des métaux essayés. A cet effet, dans un barreau de maillechort dont la section était un rectangle ayant environ 6 millimètres sur 5, je pratiquai de centimètre en centimètre une cavité cylindrique de 1 millimètre seulement de diamètre sur 3 de profondeur, et ce barreau fut monté dans l'appareil. D'un autre côté, en soudant deux bouts d'un même fil de cuivre aux extrémités d'un fil de fer FF′ (*fig.* 34, *Pl. III*), je préparai deux petites sondes thermo-électriques aussi identiques que possible ; chacune d'elles était recouverte d'un vernis épais de bitume de Judée. La sonde F se plaçait successivement dans les trous du barreau de maillechort ; l'autre F′ était attachée contre le réservoir d'un thermomètre plongeant dans une masse d'eau qu'on réchauffait ou qu'on refroidissait suivant le besoin jusqu'à ce que les deux courants inverses produits par les deux soudures étant égaux s'annulassent sur le galvanomètre. A ce moment, les deux températures doivent être égales, si les deux sondes sont bien identiques, ce qui avait été vérifié en les plongeant toutes deux dans un même bain à une température voisine de la température maximum qui devait être atteinte dans cette expérience. C'est le procédé appli-

qué par M. Becquerel à la mesure des températures dans certaines observations météorologiques.

73. La *fig.* 35 montre la courbe des températures dans ce barreau de maillechort; la même, sauf des irrégularités accidentelles, doit convenir à tous les conducteurs sur lesquels j'ai pu expérimenter.

La courbe en trait plein donne la distribution des températures lorsque le courant électrique ne passe pas. La courbe en traits interrompus est relative au cas où le courant passe.

On voit que la distribution est très-régulière. La pile thermo-électrique, qui dans les deux cas occupait la position indiquée par la figure, ne trouble que d'une quantité à peine appréciable la distribution des températures; on le reconnaît à ce que dans cette portion, pour rendre la courbe régulière, il a été visiblement nécessaire de laisser les points un peu sur le côté du trait.

Quant au dégagement de chaleur produit par le passage du courant, il ne modifie, comme on le voit, que d'une petite quantité la courbe des températures qu'il déplace presque parallèlement à elle-même dans la région moyenne, en la rectifiant un peu.

Quant à l'effet produit par le changement de sens du courant (*), il est tout à fait inappréciable par ce procédé qui est déjà d'une certaine délicatesse, et quoique dans le métal en question l'effet Thomson soit relativement très-sensible. Cette expérience justifie donc l'emploi de la méthode différentielle et totalisatrice que j'ai décrite ci-dessus.

Nous voyons enfin que la pile thermo-électrique embrassait une longueur de conducteur dont les températures extrêmes étaient 50 et 25 degrés; on peut donc regarder les nombres qui seront trouvés comme représentant très-pro-

(1) C'était le courant maximum de mes deux éléments de Bunsen de surface triple.

bablement les pouvoirs électro-thermiques moyens entre ces températures.

Enfin, la forme assez peu concave de la courbe nous montre que la quantité de chaleur perdue par la conductibilité superficielle est assez petite par rapport à celle qui est transmise par conductibilité intérieure; il en résulte que, si quelques incertitudes sont venues affecter le produit *sk*, elles auront eu peu d'influence sur la distribution des températures.

74. Nous conviendrons que le pouvoir électro-thermique sera *positif* ou *négatif*, suivant que l'électricité positive *marchant dans le même sens* que la chaleur, c'est-à-dire du chaud au froid, donnera lieu dans le métal considéré à *un dégagement* ou à *une absorption* de chaleur.

Les résultats des déterminations que j'ai faites sur divers métaux sont consignés au tableau que voici; l'unité y est arbitraire.

	Pouvoirs électro-thermiques.
Bismuth de E. B	+ 73
Bismuth pur	— 31
Maillechort	— 25
Platine	— 18
Aluminium	— 0,1
Étain	— 0,1
Plomb	sensiblement nul.
Laiton	+ 0,3
Argent	+ 6
Cuivre	+ 2
Bronze d'aluminium (au $\frac{1}{10}$)	+ 6
Zinc	+ 11
Cadmium	+ 31
Fer	— 31
Antimoine du commerce	+ 64
Antimoine de E. B. (1)	— 24

(1) La quantité de bismuth contenue dans l'alliage qui a servi à former les barreaux dont il s'agit ici était égale à $\frac{1}{8}$ du poids des autres métaux.

VIII.

Du rôle des différentes forces électromotrices ci-dessus reconnues dans la production des courants thermo-électriques.

75. Dans ce qui précède, nous avons reconnu l'existence de deux espèces différentes de forces électromotrices dans les couples formés de deux métaux hétérogènes : 1° forces électromotrices, fonction de la température, dont le siége est à chacun des points de jonction entre les deux métaux ; 2° forces électromotrices provenant de l'inégale distribution de la température dans chacun des deux métaux qui forment le couple.

Nous allons rechercher quelle peut être pour différents cas la part de chacune de ces deux espèces dans la production des courants thermo-électriques.

Nous étudierons d'abord cette question au point de vue du sens du courant, en prenant pour exemple les deux couples cuivre-bismuth de E. B. et cuivre-fer.

1° *Couple cuivre-bismuth de E. B.* — L'expérience nous montre qu'entre 0 et 100 degrés le sens du courant dans le couple en question est celui représenté par les grandes flèches extérieures dans la *fig.* 36.

J'ai conclu de mon théorème que les soudures étaient le siége de forces électromotrices dirigées comme l'indiquent les petites flèches non empennées ; l'expérience m'a fait voir que celle qui existe à la soudure chaude doit être plus grande que celle qui existe à la soudure froide (ce que je représente en y mettant deux flèches). Cette conclusion est bien d'accord avec ce que montre l'observation du sens du courant.

D'un autre côté, puisqu'un courant électrique allant du chaud au froid dans le bismuth de E. B. dégage de la chaleur, il en résulte qu'il y a dans ce métal une force élec-

tromotrice dirigée du froid au chaud; je la représenterai par deux petites flèches non empennées placées entre parenthèses. J'en fais autant pour le cuivre, seulement je ne mets qu'une flèche dans la parenthèse, parce que l'expérience nous a appris que dans le cuivre cet effet était beaucoup moins marqué que dans l'alliage de bismuth.

Ici nous voyons donc conspirer les deux espèces de forces électromotrices; tout ce que nous savons jusqu'à présent sur leur grandeur relative est que celle de l'espèce Thomson doit être faible par rapport à celle de l'espèce Peltier, puisque nous avons vu que celle de l'espèce Peltier que nous avions prévue s'est trouvée par expérience être plus forte d'une quantité notable, tandis que si celle de l'espèce Thomson jouait ici un rôle de quelque importance, l'expérience dont il s'agit eût dû nous montrer celle de l'espèce Peltier plus faible que nos prévisions.

76. 2° *Couple cuivre-fer.* — Dans ce couple, avant l'inversion du courant, le courant est dirigé comme l'indique la *fig.* 37.

L'expérience nous montre qu'à la soudure froide il y a une force électromotrice dirigée comme l'indique la petite flèche non empennée. Celle de la soudure chaude sera donc dirigée en sens contraire; mais est-elle plus grande ou plus petite que celle qui a son siége à la soudure froide? Des raisons développées ci-après me font penser qu'elle doit être plus grande.

D'un autre côté, l'expérience nous a montré que dans le fer il y a absorption de chaleur quand le courant marche dans le même sens que la chaleur; il y a donc dans ce métal une force électromotrice dirigée du chaud au froid. Il y en a une en sens inverse dans le cuivre, qui à cause de la disposition du circuit se trouve conspirer avec celle du fer. Ici encore les deux espèces Peltier et Thomson conspirent.

Comment alors expliquer l'inversion? Il faudrait, ou bien que la force électromotrice de la soudure chaude dimi-

nuât quand la température s'élève : je ne crois pas qu'il en soit ainsi ; ou bien que les forces électromotrices de l'espèce Thomson finissent par changer de sens et augmentassent ensuite considérablement : nous n'avons aucune donnée sur ce point.

Je fais remarquer que la manière dont j'envisage cette question de l'inversion diffère complétement de celle de M. Thomson ; je renvoie le lecteur aux Mémoires de ce dernier.

77. Il y a là un ordre de questions qu'il est pour ainsi dire impossible d'aborder directement, car on ne peut songer à suivre à des températures élevées des phénomènes aussi peu marqués que les effets calorifiques à la jonction des deux métaux dont il vient d'être question. C'est donc à des considérations détournées que nous en sommes réduits, pour étayer l'opinion que voici :

Il est probable que les forces électromotrices de l'espèce Peltier ne diminuent dans aucun couple avec la température ; l'inversion ne serait donc due qu'à des forces électromotrices de l'espèce Thomson ; enfin ces dernières n'ont généralement qu'une influence tout à fait secondaire dans la production des courants manifestés par les couples les plus énergiques.

Je vais développer successivement un certain nombre de remarques à l'appui de cette opinion.

1° La première, c'est qu'on n'observe de phénomène d'inversion que dans les couples thermo-électriques d'une assez faible intensité ; l'inversion, d'après cela, n'aurait lieu que lorsque les deux espèces de forces électromotrices sont comparables, et cela n'ayant lieu que dans les couples où celles de l'espèce Peltier sont assez faibles, il doit en être de même des autres.

2° Les forces électromotrices de l'espèce Thomson ne paraissent avoir aucun rapport immédiat avec les pouvoirs thermo-électriques, et comme ce que nous appelons *pouvoir*

thermo-électrique d'un couple n'est autre chose qu'un nombre mesurant en bloc toutes les causes qui produisent le courant, et parmi elles les forces électromotrices dont il s'agit, il en résulte que celles-ci n'interviennent que peu dans le phénomène pour la plupart des couples de quelque énergie au moins aux températures comprises entre 25 et 50 degrés.

Il suffit, pour se convaincre de ce fait, de jeter les yeux sur le tableau ci-après : à côté des pouvoirs thermo-électriques d'un certain nombre de couples formés de différents métaux associés à un même métal chez lequel l'effet Thomson est faible, le cuivre rouge, on a mis les nombres représentant les pouvoirs électro-thermiques de ces couples, c'est-à-dire la somme algébrique des pouvoirs électro-thermiques de chaque métal et du cuivre.

COUPLES formés par le cuivre avec les métaux	POUVOIRS thermo-électriques de ces couples entre 0 et 25°.	POUVOIRS électro-thermiques des mêmes couples.
Antimoine de E. B.	+ 60	— 26
Antimoine du commerce.	+ 18	+ 62
Fer....................	+ 12,5	— 33
Cadmium...............	+ 2,2	+ 29
Zinc...................	+ 0,7	+ 9
Maillechort............	— 11,7	+ 27
Bismuth pur............	— 81	— 33
Bismuth de E. B........	—113	+ 71

78. Tout ce qui ressort de ce tableau, c'est que les couples dont le pouvoir thermo-électrique est le plus considérable ont généralement un pouvoir électro-thermique très-marqué; mais il s'en faut beaucoup qu'il y ait proportionnalité. On s'expliquerait aisément ce résultat en faisant

l'hypothèse que le pouvoir électro-thermique n'est qu'une modification du pouvoir thermo-électrique absolu, modification provenant des réactions moléculaires qui ont lieu entre deux tranches voisines de températures différentes, lesquelles réactions doivent être sans doute fonction des coefficients de dilatation et d'élasticité, les pouvoirs électro-thermiques devant être alors le produit du pouvoir thermo-électrique par une certaine quantité variable d'un corps à un autre et fonction de la température, on comprendrait que ces nombres gardassent comme un reflet des pouvoirs thermo-électriques.

A l'appui de cette idée, on pourrait faire remarquer que les métaux mous, qui ont un faible pouvoir thermo-électrique, ont un faible pouvoir électro-thermique; tandis que le fer, le maillechort, le platine sont caractérisés par des nombres relativement élevés.

79. 3° J'ai cherché à mesurer l'effet Thomson par comparaison avec un effet calorifique appréciable se produisant dans les mêmes circonstances. Nous avons exposé ci-dessus comment il était assez exact, soit au point de vue expérimental, soit au point de vue théorique, d'admettre que la variation de la température d'une tranche donnée était proportionnelle à l'effet calorifique dont elle est le siége. Or, lors du passage du courant, nous avons deux effets, l'effet proportionnel au carré de l'intensité, et l'effet que nous étudions. Nous pouvons mesurer chacun d'eux : pour cela il suffit de faire passer le courant dans l'un seulement des deux conducteurs, l'autre ne servant qu'à équilibrer l'effet de la chaleur qui arrive par conductibilité; on a ainsi un effet sur la pile qui mesure un effet calorifique $ai^2 + bi$; en changeant le sens du courant, on aura $ai^2 - bi$; la différence donnera $2bi$, le double de l'effet Thomson. J'ai ainsi trouvé que dans le bismuth de E. B. l'effet Thomson ne devait être que $\frac{1}{14}$ de l'effet calorifique d'une certaine intensité de courant. En mettant alors le conducteur dans un calori-

mètre, j'ai pu évaluer en calories la chaleur qui est dégagée dans une longueur donnée de ce conducteur; en comparant cette longueur à celle de l'espace occupé par la pile, l'intervalle des températures du barreau à l'intervalle de 0 à 100 degrés, et en tenant compte de l'intensité du courant, j'estime que l'effet Thomson peut équivaloir dans le bismuth de E. B. à une calorie environ dégagée par minute par l'intensité de courant 1 marchant d'une tranche à 100 degrés à une autre à zéro.

Comme, d'après les principes exposés ci-dessus, ce dégagement de chaleur mesure une somme de forces électromotrices, en comparant 1 calorie aux 977 qui représentent pour la même intensité de courant la force électromotrice de l'élément à sulfate de cuivre qui me sert d'unité, on voit que dans le bismuth de E. B. la force électromotrice de l'espèce Thomson serait environ $\frac{1}{1000}$ de la force électromotrice unité. Or, d'autre part, d'après M. Edm. Becquerel, la force électromotrice du couple *cuivre-bismuth de E. B.* entre zéro et 100 serait représentée par 0,0062, c'est-à-dire que la force électromotrice d'espèce Thomson aurait dans le couple cuivre-bismuth de E. B. une part d'action égale environ à $\frac{1}{6}$ de l'effet total.

Je crois qu'on peut regarder ce nombre comme une limite supérieure de la part d'action des forces électromotrices dont il s'agit dans la production du courant dans le couple en question; mais on ne peut attacher à ce nombre aucune valeur quantitative bien réelle, à cause de la multiplicité des approximations dont il faut se contenter, et surtout à cause de l'ignorance où nous sommes des variations que peut éprouver l'effet Thomson avec la température; je suis porté à croire qu'elles sont très-notables.

80. 4° Enfin, en dehors des arguments qui précèdent, pour prouver que dans le phénomène général du dégagement de l'électricité par la chaleur les forces électromotrices de l'espèce Thomson ne jouent qu'un rôle secondaire,

il y a lieu de remarquer que dans les couples assez énergiques pour pouvoir se prêter à des déterminations calorimétriques, on voit se vérifier très-sensiblement la loi de proportionnalité entre l'effet Peltier à la jonction de deux métaux et le pouvoir thermo-électrique du couple formé par ces deux métaux. Dès les premières études faites sur ce sujet, M. Edm. Becquerel d'une part, M. Frankenheim d'autre part, avaient été amenés à soupçonner cette loi; mais les moyens de mesure employés par ces deux savants n'en pouvaient fournir qu'une vague indication. Les expériences calorimétriques dont j'ai déjà donné plus haut les résultats vont nous montrer que cette loi se vérifie très-approximativement. Il y a cependant des divergences; il m'est impossible d'admettre qu'elles proviennent tout entières des erreurs d'observation, elles sont évidemment dues pour une bonne partie à des causes perturbatrices qui ne sont sans doute autres que les forces électromotrices d'espèce Thomson.

81. Les nombres qui représentent les pouvoirs thermo-électriques sont ceux qui mesurent les intensités des courants fournis par les couples eux-mêmes qui avaient servi aux déterminations calorimétriques ci-dessus (p. 248); ces intensités ont été mesurées en plaçant tous les couples dans un même circuit et opérant d'après la méthode de M. Becquerel.

UN COURANT capable de réduire $1^{gr},314$ de cuivre par minute, en passant du cuivre	PRODUIT pendant une minute à la jonction des deux métaux un effet calorifique égal à	POUVOIR THERMO-ÉLECTRIQUE ou intensité du courant fourni par ces mêmes couples entre 0 et 25° (unité arbitraire).	RAPPORT de l'effet calorifique au pouvoir thermo-électrique.
	calories		
à l'antimoine de E. B.	— 14,5	+ 60	0,242
à l'antimoine du commerce.	— 5,4	+ 18	0,300 ?
au fer du commerce.	— 2,8	+ 12,5	0,224
au cadmium du commerce.	— 0,51	+ 2,2	0,231
au zinc du commerce.	— 0,43	+ 0,7	0,614 ?
au maillechort.	+ 2,75	— 11,7	0,235
au bismuth pur.	+ 21,3	— 81	0,263
au bismuth de E. B.	+ 28,8	— 113	0,255

La loi de proportionnalité est bien évidente ici, comme loi-limite, bien entendu. Les deux seules divergences considérables qu'on remarque dans les nombres de la troisième colonne sont relatives aux couples formés par l'antimoine et par le zinc. Nous laisserons hors de la discussion le nombre relatif au zinc, parce que, vu la petitesse des nombres afférents à ce métal, l'erreur expérimentale relative peut se trouver être assez considérable. Il ne saurait en être de même pour le couple formé avec l'antimoine ; la seule perturbation possible serait dans l'état cristallin de ce métal qui aurait pu diminuer son pouvoir thermo-électrique. Mais d'un autre côté il est à remarquer que pour ce métal les forces électromotrices de l'espèce Thomson, qui sont relativement considérables (*voir* le tableau de la page 277), se trouvent agir en sens inverse de celles de l'espèce Peltier, diminuer par conséquent le pouvoir thermo-électrique et augmenter le quotient.

82. La conclusion de ce chapitre sera donc que les forces électromotrices de l'espèce Thomson n'ont une action prédominante que dans les couples dont le pouvoir thermo-électrique est très-faible ; que pour les couples plus énergiques l'action de ces forces n'est que partielle ; que leur action peut être regardée comme une action perturbatrice notable d'une loi qui n'en est pas moins très-nettement indiquée, à savoir, que la force électromotrice résultant de la variation avec la température des forces électromotrices de l'espèce Peltier est proportionnelle à la valeur absolue de ces mêmes forces électromotrices.

Dans le chapitre suivant et dernier, nous allons chercher à interpréter cette loi.

IX.

Résumé et conclusions théoriques.

83. D'après ce qui précède, on peut regarder comme acquis les points suivants :

Au contact de deux substances hétérogènes, il y a réellement une force électromotrice.

Cette force électromotrice augmente avec la température.

D'autres forces électromotrices ayant leur siége dans la masse de chaque substance, lorsque la température n'y est pas uniforme, viennent concourir aux effets thermo-électriques.

Mais dans les couples les plus énergiques les forces électromotrices qui ont leur siége aux jonctions des substances hétérogènes ont une action prédominante.

Si on élague ces influences perturbatrices, on voit que les forces électromotrices qui ont leur siége aux jonctions des substances hétérogènes tendent à satisfaire à cette loi : *Pour un même intervalle de température, considéré à un même point de l'échelle thermométrique, les variations de ces forces électromotrices sont pour tous les couples égales aux forces électromotrices elles-mêmes multipliées par un facteur constant.*

En vertu de cette loi, si nous représentons par $F_1(t)$, $F_2(t), \ldots$ les forces électromotrices existant à diverses jonctions, et $\Delta F_1(t)$, $\Delta F_2(t), \ldots$ les variations de ces fonctions pour une même variation de la température, on doit avoir

$$\frac{\Delta F_1(t)}{F_1(t)} = \frac{\Delta F_2(t)}{F_2(t)} = \ldots = m,$$

ce qui ne saurait avoir lieu que si on a

$$\begin{aligned} F_1(t) &= a F(t), \\ F_2(t) &= b F(t), \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}$$

c'est-à-dire que *les forces électromotrices aux soudures doivent être pour toutes les substances une même fonction de la température, multipliée par un facteur dépendant évidemment de la nature des métaux juxtaposés.*

84. Il resterait à savoir quelle est cette fonction. Pour

pouvoir la déterminer, il faudrait arriver à évaluer exactement la part de l'effet Thomson à différentes températures dans un couple dont on étudierait la variation de la force électromotrice avec la température, ou bien encore mesurer l'effet Peltier à différentes températures suffisamment éloignées. Malheureusement ces déterminations présentent au point de vue expérimental les plus grandes difficultés; nous en sommes réduits à examiner ce qui se passe dans les couples où cet effet paraît être le moins notable. Le couple cuivre-bismuth de E. B. est précisément celui de tous ceux sur lesquels ont porté les expériences qui doit se trouver à cet égard dans les meilleures conditions.

J'ai cherché quelle était dans ce couple (le même que j'ai employé aux déterminations calorimétriques à diverses températures) la variation de la force électromotrice totale pour une variation de température de 1 degré pris à différents points de l'échelle thermométrique. Les différences que j'ai observées peuvent être mises sur le compte des erreurs d'observation. Cette question demande donc à être étudiée à nouveau.

Quant à la détermination expérimentale de la fonction de la température dont il s'agit, j'espère pouvoir l'aborder en étudiant l'effet Thomson dans un grand nombre d'échantillons de métaux. Si ensuite on associe entre eux, pour former des couples thermo-électriques, ceux de ces métaux pour lesquels ces effets sont égaux, comme, par suite de la constitution des couples, ils deviennent diamétralement opposés, la loi du dégagement de l'électricité dans ces couples devra être indépendante de l'effet Thomson. Je développerai cette méthode dans un Mémoire subséquent.

85. L'ensemble des expériences faites jusqu'ici montre que chaque corps conserve une même puissance thermo-électrique dans tous les couples dont il fait partie : c'est l'objet de la loi énoncée dès 1829 par M. Becquerel. Nous sommes amenés alors à supposer que si $a\,F(t)$ représente

la force électromotrice à la jonction de deux métaux, le coefficient *a* se compose de deux termes afférents chacun à l'un des métaux.

Mais si ce principe est vrai dans toute sa généralité, il doit l'être encore lorsque, au lieu de mettre en contact un corps C en présence d'un corps C′, nous imaginons ce corps C isolé dans l'espace; ce corps doit porter avec lui sa force électromotrice spécifique. Or, qui dit force électromotrice dit *tension électrique;* chaque corps serait donc caractérisé par une tension absolue fonction de la température, et pouvant être de l'une ou de l'autre électricité.

Un corps étant toujours environné d'autres corps, nous ne pourrions jamais percevoir que les différences des tensions des corps en présence. Ces différences seraient assez faibles pour les différents corps solides métalliques; elles seraient plus grandes entre certains liquides et certains solides, etc.

Nous venons de dire que dans cette hypothèse nos tensions électriques actuelles doivent être seulement la différence entre les tensions absolues possédées par les corps en présence. Quand un corps a tous ses points à une même température, les pressions ou poussées électriques résultant de l'action du milieu ambiant s'équilibrent de toutes parts; mais si quelque point est à une température différente de celle du reste du corps, il y a en ce point un excès de tension positive ou négative. Si le circuit peut être fermé, il se produit un mouvement de l'électricité qui engendre de la chaleur et tend à rétablir l'égalité de la température. Si le milieu ambiant est isolant, l'excès de tension en question doit persister tant que persiste l'excès de température. S'il en est ainsi, on doit pouvoir un jour manifester une différence de tension entre les deux extrémités, par exemple, d'un barreau de métal, lorsque ces extrémités sont à des températures différentes.

86. Il me paraît probable que cette tension absolue, fonction de la température, serait plus forte dans les liquides que dans les solides, et sans doute même plus forte dans les gaz que dans les liquides. Si cette hypothèse se vérifiait, on rendrait alors facilement compte de bien des phénomènes d'électricité atmosphérique.

Enfin, cette hypothèse viendrait jeter un nouveau jour sur les phénomènes électro-chimiques. Depuis cinquante ans on n'a pu trouver de réponse satisfaisante à cette question : l'action chimique préexiste-t-elle à l'action électrique, ou l'action électrique à l'action chimique? La force des faits nous entraîne à penser que tout phénomène chimique est dû au passage d'un courant électrique; je produirai moi-même dans une autre circonstance des expériences à l'appui de cette opinion. Mais ce qui jusqu'ici a fait reculer devant l'admission de cette explication, c'est que la seule théorie qui ait, je crois, été proposée en conformité avec elle, consiste à admettre une force électromotrice dite *de contact*. Il me semble voir dans cette conception une difficulté insurmontable : en effet, s'il est vrai qu'il n'y ait pas de force électromotrice sans tension électrique, on ne peut concevoir qu'un simple contact entre deux corps fasse naître cette tension, car pour établir cette tension il faut développer une certaine quantité d'électricité, nécessaire pour charger les corps en présence; or, le contact peut être imaginé aussi restreint que possible, tandis que les corps seraient aussi considérables que nous voudrions; le contact devrait donc, antérieurement à toute action chimique, faire naître une quantité indéfinie d'électricité, ce qui serait évidemment absurde. Dans notre hypothèse, au contraire, les corps toujours chargés d'électricité possédant une tension fonction de leur nature et de leur température, ils se trouveraient constamment prêts à abandonner cette électricité sous forme de courant.

Sans doute, notre hypothèse ne nous apprend pas encore

ce que c'est que l'électricité, et malheureusement il est à craindre que nous ne l'ignorions longtemps encore; il me semble cependant qu'elle a le mérite d'établir un lien entre des phénomènes électriques très-divers, de les ramener à un principe général, et surtout d'être le résultat immédiat de l'observation des faits. Dans mon esprit, comme dans l'exposition de ce travail, elle est en effet postérieure à l'observation; les résultats expérimentaux, la méthode elle-même sont complétement dégagés de toute préoccupation relative à l'hypothèse.

P. S. Pendant l'impression de ce travail, M. W. Thomson, à qui j'en avais communiqué les épreuves, a eu l'obligeance de me faire part de ses remarques sur quelques points. Comme la plupart ont trait à la variation de l'effet Peltier avec la température, elles trouveront mieux leur place dans le second travail que je prépare sur ce sujet, et où je cherche à évaluer expérimentalement quelle peut être la loi de cette variation.

Mais il est urgent de consigner ici une rectification qui vient déplacer le désaccord qui existait entre les résultats du physicien anglais et les miens relativement à l'effet de la traction sur les propriétés thermo-électriques de quelques métaux. Voici ce que dit M. W. Thomson :

« Vous verrez, d'après un des Mémoires que je vous ai précédemment envoyés, que mes résultats relatifs au cuivre et au platine n'ont pas été exactement reproduits dans les *Annales de Chimie et de Physique* (1), où vous avez pris les résultats consignés à la fin de votre chapitre III (p. 229), et qu'antérieurement, dans votre introduction au sujet, vous reproduisez exactement mon résultat pour le cuivre. Vous pourrez aussi remarquer une erreur, dans les *Annales de Chimie*, au bas de la page 114, relativement au fer. Il parait donc que vos résultats s'accordent avec les miens pour le platine, et en diffèrent pour le fer et le cuivre.

» J'ai refait avec soin, il y a peu de jours, mes expériences sur les fils de ces deux derniers métaux, avec un de mes galvanomètres à miroir qui sont si délicats et plus sensibles qu'aucun autre galvanomètre que j'eusse en 1856. En opérant ainsi, d'après la méthode décrite dans le § 110 de ma lecture sur les *qualités électrodynamiques des métaux*, sur un arc continu du métal en expérience, et sans aucune multiplication de l'effet électrique, j'ai obtenu des résultats concordants avec mes conclusions primitives. »

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIV, 1858, p. 115 et 116.

INSTRUCTION SUR LES PARATONNERRES DES MAGASINS A POUDRE.

Commissaires : MM. Becquerel, Babinet, Duhamel, Fizeau, Edm. Becquerel, Regnault, le Maréchal Vaillant, Pouillet rapporteur.

M. le Maréchal Ministre de la Guerre, par une Lettre du 27 octobre 1866, a demandé à l'Académie de lui adresser le plus promptement possible une Instruction pour l'établissement des paratonnerres sur les magasins à poudre, craignant, avec une juste sollicitude, que dans leur état présent quelques-uns de ces magasins ne soient pas aussi complétement garantis qu'ils devraient l'être.

La Commission des paratonnerres, composée de Messieurs Becquerel, Babinet, Duhamel, Fizeau, Edm. Becquerel, Regnault, le Maréchal Vaillant, Pouillet rapporteur, s'empresse de présenter à l'approbation de l'Académie l'Instruction suivante.

Pour la préparer, la Commission a pu consulter de très-nombreux documents qui lui avaient été confiés par le Ministère de la Guerre, et particulièrement les pièces imprimées dont nous rappelons ici les titres, parce qu'elles composent en quelque sorte l'historique des paratonnerres destinés à protéger les magasins à poudre :

1° Rapport fait à l'Académie des Sciences, 24 avril 1784. — Commission : Franklin, Leroy, Coulomb, de Laplace, abbé Rochon.

2° Rapport fait à l'Institut, 6 nivôse an VIII (27 décembre 1799). — Commission : de Laplace, Coulomb, Leroy rapporteur.

3° Instruction sur les paratonnerres des magasins à poudre, par le Comité des fortifications, 25 août 1807. — Le général, président, Andréossy ; le lieutenant-colonel du génie, secrétaire, Alex. Allent ; le premier inspecteur général du génie, Marescot.

4° Rapport fait à l'Institut, 2 novembre 1807. — Commission : de Laplace, Rochon, Charles, Montgolfier, Gay-Lussac rapporteur.

5° Instruction sur les paratonnerres, adoptée par l'Académie des Sciences, 23 juin 1823. — Commission : Poisson, Lefèvre-Gineau, Girard, Dulong, Fresnel, Gay-Lussac rapporteur.

La Commission a pu consulter aussi des documents recueillis tout récemment par l'un de ses Membres, M. le Maréchal Vaillant, et qui se rapportent surtout aux magasins à poudre pour lesquels la nappe souterraine ne se trouve pas immédiatement dans le voisinage.

§ I. — *Propositions générales.*

1. Les nuages orageux qui portent la foudre ne sont autre chose que des nuages ordinaires chargés d'une grande quantité d'électricité.

L'éclair qui sillonne le ciel est une immense étincelle électrique dont les deux points de départ sont sur deux nuages éloignés et chargés d'électricités contraires.

Le tonnerre est le bruit de l'étincelle.

La foudre est l'étincelle elle-même; c'est la recomposition des électricités contraires.

Quand l'un des points de départ de l'éclair est à la surface du sol, on dit que le tonnerre tombe, ou plutôt que la foudre tombe, et que les objets terrestres sont foudroyés. Alors tous les points du sillon de l'éclair sont encore la recomposition ou la neutralisation des deux électricités contraires, dont l'une est fournie par le nuage, et l'autre par la terre elle-même.

Comment la terre, qui est en général à l'état naturel et sans électricité apparente, se trouve-t-elle ainsi chargée d'électricité et d'une électricité contraire à celle du nuage au moment même où elle est foudroyée ?

Telle est la première question que nous avons à examiner.

2. Avant que la foudre éclate, le nuage orageux qui la porte, bien qu'il soit à plusieurs kilomètres de hauteur, agit par influence pour repousser au loin l'électricité de même nom et pour attirer l'électricité de nom contraire. Cette influence tend à s'exercer sur tous les corps ; mais elle n'est réellement efficace que sur les bons conducteurs ; tels sont, à des degrés différents, les métaux, l'eau, le sol très-humide, les corps vivants, les végétaux, etc.

Le même conducteur éprouve de la part du nuage des effets très-différents, suivant sa forme et ses dimensions, et surtout suivant sa parfaite ou imparfaite communication avec le sol.

Un arbre, par exemple, quand il se trouve dans une terre médiocrement humide, ne reçoit qu'une très-faible influence, parce que l'électricité de même nom ne peut pas être repoussée au loin dans cette terre, qui n'est qu'un très-mauvais conducteur pour les grandes charges électriques.

Si cet arbre, au contraire, se trouve dans une terre très-humide et d'une vaste étendue, il sera fortement influencé, parce que l'électricité de même nom peut s'étendre au loin dans ce bon conducteur. Enfin il sera influencé autant qu'il peut l'être, si ce bon conducteur, vers ses limites, est lui-même en bonne communication avec d'autres nappes d'eau indéfinies.

Quand il s'agit de l'électricité de nos machines, la surface de la terre telle qu'elle se présente est ce qu'on appelle le *sol* ou le *réservoir commun*. On peut l'appeler ainsi, puisque sa conductibilité est suffisante pour disperser ou neutraliser toutes ces petites charges électriques.

Quand il s'agit de la foudre, la terre végétale, dans son état habituel, n'est plus ce que l'on peut appeler le réservoir commun ; elle devient relativement un mauvais conducteur, ainsi que les formations géologiques de diverses natures sur lesquelles elle repose. Il faut arriver à la première nappe aquifère, c'est-à-dire à la nappe des puits qui ne tarissent

jamais (nous l'appellerons ici la *nappe souterraine*), pour trouver une couche dont la conductibilité soit suffisante. Celle-ci, à raison de son étendue et de ses ramifications multipliées, ne peut pas être isolée des cours d'eau voisins, et avec eux, avec les fleuves et les rivières, avec la mer elle-même, elle constitue ce qu'on doit appeler le réservoir commun des nuages foudroyants, et par conséquent le réservoir commun des paratonnerres.

En effet, pendant que le nuage orageux exerce partout au-dessous de lui son influence attractive sur le fluide de nom contraire et répulsive sur le fluide de même nom, c'est surtout la nappe souterraine qui reçoit cette influence avec une incomparable efficacité. Alors toute sa surface supérieure se charge d'électricité contraire que le nuage y accumule par son attraction, tandis que l'électricité de même nom est repoussée et dispersée au loin dans le réservoir commun. Aussi, quand la foudre éclate, les deux points de départ de l'éclair sont, l'un sur le nuage, et l'autre sur la nappe souterraine, qui est en quelque sorte le deuxième nuage nécessaire à l'explosion de la foudre.

C'est ainsi que le globe de la terre, sans cesser d'être à l'état naturel dans son ensemble, se trouve éventuellement électrisé sur quelques points par la présence des nuages orageux.

Les édifices, les arbres, les corps vivants, frappés par la foudre, ne doivent être considérés que comme des intermédiaires qui se trouvent sur son chemin et qu'elle frappe en passant.

Toutefois, il ne faudrait pas en conclure que ces intermédiaires sont essentiellement passifs, et qu'ils ne contribuent jamais à modifier ou même à déterminer la direction du coup de foudre. Il est certain au contraire qu'ils exercent à cet égard une action d'autant plus grande qu'ils ont une étendue plus considérable et une conductibilité meilleure. Par exemple, quand un vaisseau est foudroyé au milieu de la mer, il est très-probable que la foudre n'a

pas pris le chemin qui aurait été géométriquement le plus court pour arriver à l'eau qu'elle cherche et où elle doit être neutralisée par le fluide contraire, mais qu'elle a choisi le chemin qui était électriquement le plus court, à raison des décompositions par influence que le nuage avàit préalablement produites sur les mâts, les agrès et autres corps conducteurs du bâtiment, plus ou moins haut placés et plus ou moins conducteurs.

Ce phénomène est analogue à celui que nous offre l'étincelle tirée à grande distance des conducteurs d'une puissante machine électrique : elle peut être détournée de son chemin le plus direct par la présence d'un ou plusieurs conducteurs isolés que l'on dispose près de son trajet ; elle vient frapper le même but, mais elle y arrive par une voie électriquement plus courte, bien qu'elle soit plus longue en apparence.

Ces conducteurs isolés changent ici la direction de l'étincelle ; les intermédiaires dont nous parlions tout à l'heure changent la direction de l'éclair.

Nous nous bornons au simple énoncé de ce principe fondamental que nous ne pouvons pas développer ici ; il contient l'explication de tous les mouvements, quelquefois si bizarres, des coups de foudre et de tous les effets destructeurs qu'ils produisent ; on ne peut jamais s'en rendre compte sans en avoir bien reconnu les deux points de départ, et entre ces deux points la série des intermédiaires qui ont été frappés par le sillon de l'éclair, tantôt simple, tantôt multiple.

3. Un paratonnerre est un bon conducteur, non interrompu, dont l'extrémité inférieure communique largement avec la nappe souterraine, tandis que son extrémité supérieure s'élève assez haut pour dominer l'édifice qu'il s'agit de protéger.

Une décharge de nos batteries électriques peut fondre plusieurs mètres de longueur d'un fil de fer un peu fin.

Une explosion de la foudre peut fondre ou volatiliser

plus d'une centaine de mètres de longueur des fils de sonnettes ou des fils de marteaux des horloges publiques. En 1827, sur le paquebot *le New-York*, une chaîne d'arpenteur de 40 mètres de longeur, faite avec du fil de fer de 6 millimètres de diamètre, servant de conducteur au paratonnerre du bâtiment, a été fondue par un coup de foudre et dispersée en fragments incandescents.

Il n'y a pas d'exemple que la foudre ait pu seulement échauffer et porter au rouge sombre une barre de fer carrée de quelques mètres de longueur et de 15 millimètres de côté, ou de 225 millimètres carrés de section.

C'est donc du fer carré de 15 millimètres de côté que l'on adopte pour composer le conducteur des paratonnerres.

On n'est aucunement obligé d'aller chercher la nappe souterraine dans la verticale ou près de la verticale de l'édifice que l'on veut protéger. Un paratonnerre n'est pas moins efficace quand son conducteur est sur une grande partie de sa longueur en lignes courbes, horizontales ou inclinées. La condition essentielle, mais absolument essentielle, est qu'il arrive à la nappe souterraine, et qu'il communique largement avec elle, dût-il aller la chercher à plusieurs kilomètres de distance.

4. Supposons un paratonnerre établi dans ces conditions et examinons, d'une manière générale, les phénomènes qui vont se produire pendant les orages.

L'électricité développée par influence dans la nappe souterraine, au lieu de s'y accumuler, comme nous venons de le dire (2), trouve le pied du conducteur qui est une issue où elle se précipite; car, dans l'intérieur même d'une barre métallique pleine et solide, quelque longue qu'elle puisse être, le fluide électrique se répand et se propage avec une vitesse comparable à la vitesse de la lumière. C'est ainsi que le fluide attiré par le nuage dans la nappe souterraine vient subitement s'accumuler vers le sommet du paratonnerre.

Là se produisent des phénomènes curieux dont il faut donner une idée.

Si le paratonnerre se termine par une pointe fine et très-aiguë d'or ou de platine, le fluide attiré par le nuage exerce contre l'air, qui est mauvais conducteur, une pression assez grande pour s'échapper en produisant une aigrette lumineuse visible dans les ténèbres. Les rayons divergents de cette aigrette diminuent d'éclat à mesure qu'ils s'éloignent de la pointe; ils sont rarement visibles sur une longueur de 15 ou 20 centimètres. L'air en est vivement électrisé, et l'on ne peut guère douter que ces molécules d'air chargées du fluide de la pointe, c'est-à-dire du fluide attiré, ne soient ensuite transportées jusqu'au nuage lui-même, si l'air est calme, pour neutraliser une portion plus ou moins sensible du fluide dont il est chargé.

Cette neutralisation est ce que l'on appelle l'action préventive du paratonnerre.

En même temps que la pointe aiguë donne naissance à l'aigrette, le flux d'électricité qui passe acquiert souvent une telle intensité, que la pointe s'échauffe jusqu'à la fusion; dans ce cas l'or, et le platine lui-même, quoique beaucoup moins fusible, tombent en gouttes volumineuses le long du cuivre ou du fer qui les porte.

Lorsqu'un paratonnerre a ainsi perdu sa pointe aiguë et que son sommet n'est plus qu'un large bouton de fusion d'or ou de platine, on doit se demander s'il est ou s'il n'est pas hors de service.

A cette question nous répondons : non, le paratonnerre n'est pas hors de service, pourvu qu'il continue d'ailleurs à remplir les deux conditions essentielles, savoir :

1° Que le conducteur soit sans lacunes;

2° Que par son extrémité inférieure il communique largement avec la nappe souterraine.

Seulement, en perdant sa pointe, le paratonnerre a perdu quelque chose de son action préventive. L'aigrette ne pourrait se reproduire que sous l'influence d'une attraction beaucoup plus forte, et la fusion, qui dépendait surtout de la finesse et de l'acuité de la pointe, ne pourrait se renou-

veler que très-difficilement en laissant d'ailleurs les choses à peu près dans le même état. L'air n'est donc plus électrisé par l'aigrette sous forme lumineuse, cette part de l'action préventive a disparu; l'autre part, celle qui peut dépendre de l'air électrisé par son contact avec toutes les portions supérieures de la tige, est probablement beaucoup plus petite.

Au reste, s'il est vrai que le vent emporte bien loin du nuage l'air électrisé par l'aigrette aussi bien que l'air électrisé par la tige, l'action préventive est si souvent réduite à rien, qu'il n'y a pas lieu de la regretter beaucoup.

La conclusion est donc qu'en perdant sa pointe aiguë un paratonnerre ne perd en réalité qu'un très-faible avantage.

C'est par ces motifs que la Commission de 1855 a été conduite à conseiller de terminer le haut du paratonnerre par un cylindre de cuivre rouge de 2 centimètres de diamètre sur 20 à 25 centimètres de longueur totale, dont le sommet est aminci pour former un cône de 3 ou 4 centimètres de hauteur (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XL, p. 522).

Ce cylindre de cuivre rouge est ajusté à vis sur l'extrémité de la tige de fer du paratonnerre et brasé avec elle pour en faire le prolongement.

En prenant maintenant pour exemple le paratonnerre dont le sommet est terminé par le cône de cuivre rouge, et en laissant de côté l'action préventive, nous allons poursuivre l'examen des phénomènes qui se produisent pendant les orages.

Le cône de cuivre pourra donner encore quelquefois le spectacle des aigrettes, mais bien moins souvent que les pointes aiguës d'or ou de platine; même dans ce cas, il résiste à la fusion à raison de sa forme et surtout à raison de sa grande conductibilité tant électrique que calorifique.

Si la foudre vient à éclater, c'est par le cône de cuivre qu'elle pénètre dans la tige et le conducteur, et c'est par la tige et le conducteur qu'elle va se neutraliser dans la nappe souterraine.

Les deux points de départ de l'éclair sont l'un sur le nuage, l'autre au sommet du paratonnerre; il n'y a du reste aucune apparence lumineuse ou électrique, dans tout le surplus du circuit. Le courant produit par la foudre passe dans toute l'étendue du conducteur, comme le courant produit par une batterie électrique ou voltaïque passe dans un fil de fer d'un diamètre suffisant.

C'est un coup de foudre ordinaire, seulement il est sans dommage pour le paratonnerre et pour l'édifice qu'il protége; il ressemble ainsi aux coups de foudre innombrables qui, pendant les orages, s'éteignent au milieu de l'atmosphère.

§ II. — *Construction des paratonnerres.*

(Voir la Légende pour les figures, p. 307)

5. *Tige.* — La tige de fer du paratonnerre est prolongée en haut, comme nous venons de le dire, par un cylindre de cuivre rouge terminé en cône, *fig.* 1, *Pl. IV*; à ce point de jonction, elle a été arrondie et réduite à 2 centimètres de diamètre; plus bas elle reste carrée et va en augmentant d'épaisseur régulièrement, jusqu'au point d'insertion du conducteur, où elle doit avoir 4 ou 5 centimètres de côté. Sa hauteur totale, entre le sommet du cône de cuivre et ce dernier point, peut varier de 3 à 5 mètres, suivant les circonstances. Il y a presque toujours plus d'avantages à augmenter le nombre des tiges, en les maintenant entre ces limites, et en les reliant entre elles par un conducteur commun pour les rendre solidaires, qu'à en réduire le nombre en leur donnant des hauteurs de 7 ou 8 mètres.

Toute la longueur de la tige qui est au-dessous du conducteur, ou au-dessous du plus bas des conducteurs, si elle en porte plusieurs, ne compte plus comme paratonnerre; on peut en varier à volonté la forme, et choisir celle qui convient le mieux pour la fixer très-solidement sur ses appuis.

6. *Conducteurs.* — Le conducteur est adapté à la tige par une très-bonne soudure à l'étain, d'après la disposition

indiquée par la *fig.* 2 ; cette première partie du conducteur aura 2 centimètres de côté, et sa partie arrondie, dressée et étamée d'avance, qui traverse la tige de part en part, aura 15 millimètres de diamètre ; ainsi les deux surfaces du fer, métalliquement unies par la soudure, auront près de 20 centimètres carrés.

Toutes les longueurs suivantes du conducteur, excepté celles qui communiquent à la nappe d'eau, seront réduites à 15 millimètres de côté ; elles seront réunies entre elles par des soudures à l'étain, d'après la disposition indiquée dans les *fig.* 3 et 4, la longueur du joint étant de 15 centimètres.

Les courbures toujours arrondies qu'il faudra donner au conducteur, soit pour descendre au sol, soit pour s'étendre sur le sol jusqu'à la verticale de la nappe d'eau, suffiront au jeu des dilatations.

Comme il importe que ces soudures ne soient pas fatiguées par des flexions ou par des tractions obliques, on aura soin d'établir dans leur voisinage des supports de fer à fourchettes qui permettent le glissement longitudinal en empêchant tout ballottement latéral. Ces supports ne doivent pas être des isoloirs électriques.

7. *Communication avec la nappe d'eau.* — La nappe souterraine est, comme nous l'avons dit, celle des puits du voisinage qui ne tarissent jamais et qui conservent au moins 50 centimètres de hauteur d'eau dans les saisons les plus défavorables.

Le puits du paratonnerre sera construit comme un puits ordinaire ; il doit être restreint à ce service spécial et ne recevoir aucune eau de fosse ou d'égout.

Si les circonstances l'exigeaient, le puits ordinaire pourrait être remplacé par un forage de 20 à 25 centimètres de diamètre, tubé avec soin contre les éboulements.

La portion du conducteur qui descend dans le puits sera faite avec du fer de 2 centimètres de côté ; son extrémité inférieure portera quatre racines d'environ 60 centimètres de longueur, comme l'indique la *fig.* 6 qui représente seu-

lement deux de ces racines ; les deux autres sont pareilles et soudées sur les deux autres faces du conducteur descendant ; un épais nœud de soudure enveloppe tout cet ajustement. Ces racines pourraient être remplacées par une hélice de cinq ou six tours formée en contournant en tire-bouchon l'extrémité inférieure du conducteur lui-même.

La partie supérieure du conducteur vertical sera soutenue à l'entrée du puits, soit par une cheville assez forte posée sur deux barres parallèles, soit par d'autres moyens analogues, *fig.* 5 ; on donnera à ces supports une hauteur telle, que les racines et, au besoin, le nœud de soudure plongent dans l'eau ; mais il importe que ce poids considérable ne porte pas sur les vases du fond du puits où s'enfonceraient les racines.

On se ménagera les moyens de constater aisément la profondeur de l'eau du puits dans les diverses saisons de l'année, même quand on connaîtrait le mouvement de ces variations de niveau dans les puits voisins.

Enfin, de loin en loin il sera nécessaire de reconnaître l'état du fer immergé, car il y a certaines eaux qui pourraient peut-être le corroder trop profondément dans une période de quatre ou cinq années. Il faudra donc défaire la dernière des soudures qui se trouve hors du puits et avoir préparé les moyens mécaniques convenables pour enlever le conducteur et amener au jour son extrémité inférieure.

§ III. — *Dispositions spéciales.*

(Voir la Légende pour les figures, p. 307.)

8. Les paratonnerres ne seront pas établis sur l'édifice même du magasin à poudre, mais en dehors du chemin de ronde et de son mur de clôture.

Chaque magasin de grandes dimensions ($27^{m},89$ sur 20 mètres ; hauteur 11 mètres) sera entouré de trois paratonnerres : deux près des extrémités de la grande face du mur de clôture qui est le plus exposée aux orages, et le troisième vers le milieu de la face opposée. Ces paraton-

nerres, dont la tige aura seulement 5 mètres de hauteur, seront élevés sur des supports de 15 mètres, le long desquels le conducteur descendra jusqu'au sol.

Un circuit, que nous appellerons *circuit de ceinture*, parce qu'il suivra, à une petite profondeur au-dessous du sol, l'extérieur du mur de chemin de ronde, viendra passer au pied des trois supports et se souder à chacun des conducteurs qui descendent des tiges. Ainsi, les trois paratonnerres sont rendus solidaires, et il suffira de partir du point le plus favorable du circuit de ceinture pour aller chercher la nappe souterraine.

Cette disposition a surtout deux avantages :

Premièrement, elle reporte au dehors tous les travaux de premier établissement, d'entretien ou de réparations que pourraient exiger les paratonnerres, éloignant ainsi du toit et des murs du magasin l'opération des soudures que nous jugeons nécessaire.

Secondement, le circuit de ceinture est un supplément de garantie considérable contre les explosions de la foudre qui pourraient accidentellement se produire dans certaines circonstances, par exemple après les grandes pluies, quand la terre végétale est tellement trempée, qu'elle devient en quelque sorte et pour quelques instants la première nappe aquifère.

Pour les magasins de moyenne dimension, on pourra se borner à deux tiges et deux supports ; pour les petits magasins, à une tige et un support ; mais, dans tous les cas, on établira le circuit de ceinture.

S'il arrive qu'un magasin à poudre soit dominé, à petite distance, par des cimes de rochers ou par des édifices, nous n'admettons pas qu'il puisse être considéré comme étant, par ces seules circonstances, garanti contre les atteintes de la foudre ; nous admettons, au contraire, qu'il n'y est pas moins exposé et qu'il doit être protégé comme s'il n'avait autour de lui rien qui le dominât. En effet, les cimes de ces rochers ou les sommets de ces édifices pourraient bien,

en général, recevoir le premier choc de la foudre; mais, comme il est certain que le coup ne s'arrête pas là et qu'il se prolonge jusqu'à la nappe souterraine, on ne peut pas affirmer que dans ce long trajet il ne prendra pas le magasin à poudre comme l'un des intermédiaires qu'il doit frapper.

Le magasin à poudre placé dans les circonstances dont il s'agit ne sera donc protégé tout à la fois contre ce choc secondaire et contre le choc direct que s'il est armé de ses tiges, de ses conducteurs, de son circuit de ceinture et de sa nappe souterraine.

Il nous reste maintenant à entrer dans quelques détails sur les constructions qui sont la conséquence de ce système.

9. *Supports des tiges.* — Les supports n'ayant à remplir aucune condition électrique, on peut, à volonté, les construire avec de la pierre, des briques, du bois, du fer, de la fonte, etc.; ils seront toujours très-bons s'ils ont 15 mètres de hauteur, s'ils sont assez solides pour résister à tous les vents, enfin si la tige peut se fixer à leur sommet d'une manière invariable. On atteindrait le but, par exemple, avec trois longues pièces de bois, assemblées en pyramide triangulaire dont elles formeraient les arêtes, ou avec des cornières de fer ou de fonte.

10. *Circuit de ceinture.* — Le circuit de ceinture est composé de trois parties dont l'une est à peu près en ligne droite, puisqu'elle va d'une extrémité à l'autre d'une des grandes faces du mur d'enceinte; les deux autres sont à peu près égales entre elles, et composent ensemble les trois autres côtés du rectangle. Ces trois parties sont en même temps réunies entre elles et réunies aux conducteurs descendants, d'après la disposition indiquée *fig.* 7; les soudures courantes sont faites d'après les *fig.* 3 et 4; c'est le joint de deux portions du conducteur ordinaire.

Pour protéger le circuit de ceinture, on peut employer diverses méthodes. On peut adopter l'auget où se trouve maintenant logée la partie rampante du conducteur qui descend du faîte; seulement on le creuserait moins pro-

fond, de telle sorte que le conducteur lui-même se trouvât très-peu au-dessous du sol; il n'est pas nécessaire de remplir l'auget avec de la braise de boulanger, ni de le remplir de terre ou de sable; il n'est pas nécessaire non plus de le couvrir, excepté dans les points où il se trouve sur un passage. Il n'y a pas d'inconvénient à ce que l'auget puisse accidentellement se remplir d'eau.

Au lieu de l'auget, on pourrait employer un simple caniveau de fonte, dont les bords seraient à fleur du sol. Dans ce cas, vers les coins du mur d'enceinte, les portions droites devraient se raccorder par un coude arrondi. Le caniveau devrait pareillement être couvert assez solidement ou avec du bois ou avec de la pierre, dans les points où il se trouve sur un passage; partout ailleurs il se présenterait à peu près comme une rigole d'arrosement.

11. *Communication avec la nappe d'eau.* — Si la nappe souterraine est à petite distance, on rentre dans le cas ordinaire dont il a été parlé (7). Après avoir choisi sur le circuit de ceinture le point de départ le plus favorable pour arriver au puits, on y placera un caniveau en forme de T, se raccordant à droite et à gauche avec le caniveau de ceinture; on courbera en équerre le bout du conducteur d'embranchement, puis, par une soudure ordinaire, on le réunira au conducteur de ceinture; il ne restera plus qu'à continuer l'embranchement et son caniveau jusqu'à la branche verticale qui descend dans le puits.

Si la nappe souterraine ne se trouve qu'à une grande distance; s'il faut, pour y arriver, parcourir sur la pente des collines plusieurs centaines de mètres ou même plusieurs kilomètres, la théorie ne change rien à ses déductions, elle répond toujours : Il faut que le conducteur descende jusqu'à la nappe souterraine et qu'il y pénètre; il est impossible qu'il reste en chemin.

On comprend que la pratique puisse s'effrayer un peu d'une telle obligation.

Cependant le problème a tant d'importance, que l'on ne doit pas le regarder comme insoluble avant d'avoir scruté la nature des difficultés qu'il présente.

Matériellement, le trajet du conducteur n'exige qu'une augmentation de dépense pour être prolongé par l'une ou l'autre des méthodes que nous venons d'indiquer, ou par d'autres analogues. A la vérité, plus la distance augmente, plus il y a de chances de rencontrer des terrains difficiles à franchir, des rochers, des éboulis, etc.; en un mot, des obstacles sérieux pourraient s'opposer à la continuation du conducteur à fleur de terre. En pareil cas il y aurait de l'avantage à changer de méthode, et à substituer le système aérien au système à fleur de terre; il suffirait pour cela d'introduire quelques changements dans la disposition ordinaire des fils télégraphiques.

1° On prendrait les fils les plus forts, ceux de 6 à 7 millimètres de diamètre, le joint de deux fils qui se suivent serait la soudure à manchon qui est adoptée; seulement il faudrait que les fils fussent étamés d'avance, et que le manchon eût 15 ou 20 centimètres de longueur.

2° Il faudrait employer six fils afin d'avoir une section suffisante. Ils ne seraient ni cordés, ni mêlés, mais séparés les uns des autres.

3° Au lieu d'être isolés sur leurs perches ou poteaux comme ils doivent l'être pour le télégraphe, ils y seraient au contraire supportés par des crochets de fer ou des poulies de fonte, dont les dispositions seraient variées suivant que le fil se prolonge en ligne droite ou en ligne brisée.

4° Enfin, la jonction du système des fils avec le système des conducteurs à fleur de terre se ferait d'après les dispositions indiquées dans les *fig.* 8, 9 et 10.

En combinant ces deux systèmes suivant les circonstances et les accidents du terrain, on parviendra sans doute à surmonter tous les obstacles matériels.

Cependant le problème n'est pas résolu complétement.

Il reste une difficulté d'une autre nature. A quoi serviraient ces conducteurs s'ils devenaient le jouet des passants ou l'objet de la convoitise des malfaiteurs de toute sorte, qui pourraient à chaque instant les dégrader ou les détruire?

Tout le monde comprend que s'il est nécessaire d'établir des paratonnerres sur les magasins à poudre pour prévenir de grands désastres, il n'est pas moins nécessaire qu'ils soient respectés dans toute l'étendue de leur parcours; ajoutons enfin qu'il y a lieu d'espérer que les conducteurs des paratonnerres n'inspireraient pas moins de respect que les fils des télégraphes.

LÉGENDE DE LA PLANCHE IV.

Fig. 1 (*grandeur naturelle*).

Coupe verticale du cylindre de cuivre rouge, indiquant en haut la forme du cône et en bas l'ajustement avec la tige du paratonnerre; ces deux portions sont séparées par une brisure qui complète la longueur totale de 20 à 25 centimètres que doit avoir le cylindre de cuivre rouge.

Fig. 2 (*demi-grandeur*).

Coupe verticale de l'ajustement du premier conducteur avec la tige. Le trou percé dans la tige doit être étamé, ainsi que l'écrou et la portion arrondie du conducteur. Quand la soudure est faite, on y ajoute pour la compléter :

En *a*, un anneau de soudure tout autour du joint;

En *b*, un nœud de soudure qui enveloppe l'écrou et le bout du conducteur.

Fig. 3 (*demi-grandeur*).

Ajustement ordinaire de deux portions successives du même conducteur.

Les deux faces qui doivent être en contact sont étamées préalablement; quand elles ont été réunies par les boulons et soudées, on garnit les bouts des conducteurs, les extrémités des boulons et les faces latérales.

Fig. 4 (*demi-grandeur*).

Coupe de l'assemblage des conducteurs.

c et *c'*, bourrelets latéraux de la soudure.

FIG. 5 (*quart-grandeur*).

Suspension du conducteur à l'entrée du puits.

a et *a'*, deux équerres qui sont boulonnées sur les conducteurs, sans y être soudées.

b et *b'*, coupes de deux barres parallèles soutenues à l'ouverture du puits; elles sont munies chacune de deux chevilles fixes ou arrêts entre lesquels viennent se poser les équerres.

FIG. 6 (*quart-grandeur*).

Communication avec la nappe d'eau.

abc et *a' b' c'*, deux des quatre racines qui sont boulonnées et soudées vers la partie inférieure du conducteur; leur longueur totale est de 40 à 50 centimètres.

Les deux autres racines sont pareilles, seulement elles sont ajustées quelques centimètres plus haut ou plus bas sur les deux autres faces du conducteur.

L'ensemble de ces joints est ensuite noyé dans un nœud de soudure.

FIG. 7 (*quart-grandeur*).

Jonction du circuit de ceinture avec le conducteur qui descend de la tige.

ab, conducteur descendant.

cdr et *c' d' r'*, deux portions voisines du conducteur de ceinture; elles sont repliées en équerre et viennent symétriquement se boulonner et se souder sur les deux faces opposées du conducteur.

FIG. 8 (*demi-grandeur*).

Fil étamé et replié avant d'être mis dans les tubes *t* et *t'*; l'extrémité *c* doit se trouver alors à 2 centimètres environ au-dessous de l'ouverture du tube.

FIG. 9 et 10 (*quart-grandeur*).

Plan et élévation d'un ajustement propre à réunir le conducteur à fleur de terre avec le conducteur aérien.

Il faut donner 2 centimètres de côté à cette dernière portion du conducteur à fleur de terre.

ab en est la terminaison.

cdf et *c' d' f'* sont deux pièces pareilles en fer, de 2 centimètres de côté; elles ont été travaillées à la forge de manière à pré-

senter en *d* et *d'* un œil de 35 millimètres de diamètre, destiné à recevoir, pour y être soudé au cuivre, l'extrémité inférieure des tubes de fer *t* et *t'*, représentés en élévation dans la *fig.* 10.

Ces tubes *t* et *t'* ont été fermés d'avance par un bouchon de fer *h* et *h'*, de 2 centimètres d'épaisseur; il est bon de les aplatir un peu vers le haut, c'est-à-dire d'en rendre l'ouverture un peu elliptique.

Leur diamètre intérieur est d'environ 30 millimètres, et leur hauteur de 18 à 20 centimètres.

Ils sont destinés à recevoir chacun trois des six fils qui composent le système aérien : il est donc bon d'en étamer avec soin toute la surface intérieure.

Il faut aussi étamer les surfaces de fer qui doivent être en contact avec le conducteur *ab* et les faces correspondantes de celui-ci.

Ces opérations faites, les deux pièces dont il s'agit sont mises en place, boulonnées et soudées avec le conducteur.

Il reste à placer les fils dans les tubes : on commence par en étamer les extrémités sur une longueur de 40 à 50 centimètres; ensuite on les replie sur eux-mêmes, *fig.* 8, et, après en avoir disposé trois dans chaque tube, on y verse de la soudure jusqu'à le remplir; il faut, de plus, arrondir le sommet pour que l'eau n'y séjourne pas.

C'est ainsi que les six fils deviennent la continuation immédiate et métallique du conducteur à fleur de terre.

Pour les protéger à leur point de départ et à leur point d'arrivée, on aura établi solidement, dans le sol, une espèce de chèvre s'élevant de 4 ou 5 mètres, dont les deux montants *v* et *v'* s'écarteront en bas de 60 à 80 centimètres, et en haut de 30 à 40 centimètres.

Une barre de fer *zz'*, fixée sur les montants, vient passer en même temps sur les bords des cercles *d* et *d'*, sur le conducteur *ab* et sur les pièces *f* et *f'* qui lui sont unies, afin d'empêcher que la traction des fils n'y produise quelque dérangement.

Par cette méthode, les fils partent du sol pour s'élever à peu près verticalement jusqu'à la hauteur nécessaire; là ils trouvent contre les montants de la chèvre les crochets de fer ou les poulies de fonte qui doivent les soutenir et les diriger vers les poteaux suivants : ceux-ci ne sont alors que de simples poteaux télégra-

phiques où les supports isolants sont remplacés par des supports de métal.

Au point d'arrivée se trouve l'appareil du point de départ.

Si les circonstances l'exigent, on pourra aisément, à ces points extrêmes, garantir les fils par des planches ou par des feuilles de tôle fixées contre les montants *v* et *v'* de la chèvre.

On sait qu'aucune peinture ne compromet les fonctions électriques d'un paratonnerre; ainsi on peut appliquer sur la tige et sur le conducteur les peintures ou les enduits les plus propres à les conserver, en exceptant toutefois la portion immergée du conducteur, qui doit rester en communication immédiate avec l'eau du puits.

MÉMOIRE SUR LES RÉSINES;

Par M. Henry VIOLETTE,

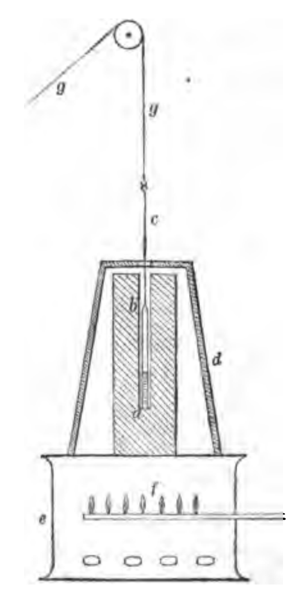
Directeur des poudres et salpêtres à Lille.

J'ai dit, dans un précédent Mémoire en date du mois de juin 1862, présenté à l'Académie des Sciences et inséré dans les *Mémoires de la Société impériale des Sciences de Lille,* que les résines dites copal, qui naturellement ne sont pas solubles dans l'essence de térébenthine ni dans l'huile, y deviennent solubles lorsque, par une distillation ou une torréfaction préalable, faite à la température de 350 degrés environ, degré de leur fusion, elles ont perdu à peu près 25 pour 100 de leur poids en matières volatiles. Ainsi préparées, ces résines font très-facilement, avec les liquides ci-dessus dénommés, d'excellents vernis gras, sans aucun danger d'incendie ni gêne dans la fabrication. Ces *résines solubles* forment maintenant un article de commerce, exploité par nombre de fabricants, et représentant une matière nouvelle acceptée par l'industrie.

J'ai continué mes recherches sur ce sujet, et je suis arrivé à ce résultat curieux, que je vais formuler. Les résines copal, et autres congénères, acquièrent la propriété de se dissoudre dans l'essence de térébenthine et les huiles grasses lorsqu'elles ont été préalablement fondues en vase clos.

Voici l'expérience : dans un tube en verre, épais de 1 millimètre, ayant 18 millimètres de diamètre intérieur, 20 centimètres de longueur et fermé par un bout, j'introduis 10 grammes de copal *Calcutta* concassé, qui occupent la moitié de la capacité du verre. J'effile le tube à la lampe et je le ferme. Ainsi disposé, il s'agit de le chauffer, sans danger, à 350 degrés environ, chaleur suffisante de fusion; une très-forte pression tend à rompre le tube : il faut donc être prudent.

Voici l'appareil de chauffage dont je me suis servi. Il se



compose d'un bloc de fonte *a* dans lequel on a prati-

qué un long trou central *b* en forme de tube; un grand creuset en terre *d* recouvre le tout, pour maintenir la chaleur. Le système repose sur un fourneau *e*, et est chauffé par la grille à gaz *f*. Le bloc *a* a un volume de 4 à 5 décimètres cubes, et sert de réservoir de chaleur. Il n'est guère possible de se servir de thermomètre à mercure; des lamelles de plomb et de zinc suffisent; introduites dans le tube *b*, la première, en fondant, indique 330 degrés environ, tandis que la seconde, qui ne doit pas fondre, indique que la chaleur n'a pas atteint 430 degrés. C'est entre ces deux températures qu'il faut maintenir la chaleur, ce qui est facile avec un peu de soin.

Je suppose donc l'appareil convenablement chauffé; j'introduis le tube *c* effilé, fermé, contenant le copal; il est suspendu à une ficelle *g*, et je le maintiens ainsi pendant quinze à vingt minutes, suivant la chaleur. Après ce temps, je le retire doucement, en tirant la ficelle à distance; en l'observant de suite, derrière un masque, on voit que la résine fondue s'est transformée en un liquide clair, transparent, légèrement jaune et dans lequel s'élèvent des bulles gazeuses. Cette substance refroidie devient opaque, à cause de l'eau contenue, et d'autant moins colorée que la chaleur a été moindre. Pour ouvrir le tube sans danger, il faut le saisir dans un linge, et plonger dans la flamme l'extrémité effilée; celle-ci amollie s'ouvre légèrement et laisse s'échapper avec sifflement les gaz enfermés. On brise ensuite le tube, dont on retire la résine solide, sèche, qui se dissout parfaitement bien, à froid et à chaud, soit dans l'essence de térébenthine seule, soit dans l'huile de lin, soit dans les deux liquides réunis, et constitue un excellent vernis gras. Ce dernier est d'abord louche, mais, chauffé à 100 degrés, il devient transparent en perdant son eau.

Dans cette expérience, la pression dans le tube est considérable; elle s'élève à 20 atmosphères : on peut la diminuer beaucoup en laissant échapper les 5 à 6 pour 100

d'eau que renferment les résines. A cet effet, on ne ferme pas de suite le tube effilé *c*; la première impression de la chaleur fait sortir les gouttes d'eau; quand apparaissent les gouttes d'huile essentielle, on retire le tube, on le ferme dans la flamme à alcool et on le replace dans l'appareil caléfacteur. Dans ce cas, la résine fondue reste transparente et donne, en se dissolvant dans l'essence ou dans l'huile, un vernis clair et limpide.

Le *karabé*, *ambre* ou *succin*, traité de la même manière, acquiert la même solubilité. Cette résine, si difficile à incorporer dans les excipients ordinaires entre les mains du fabricant de vernis, étant préalablement fondue en vase clos et refroidie, se dissout avec la plus grande facilité dans l'essence de térébenthine et l'huile, et constitue un fort beau vernis.

Il est superflu de faire observer que, dans le traitement ci-dessus indiqué, la résine ne subit aucune perte, et que tout entière elle entre dans la composition du vernis, tandis que, dans la fabrication ordinaire, elle subit une perte qui varie de 25 à 50 pour 100.

J'ajouterai que le copal et le karabé, qui ne fondent ordinairement qu'à 350 et 400 degrés, fondent à 100 degrés seulement après le traitement en vase clos.

C'est une chose singulière que cette nouvelle propriété donnée aux résines par une simple fusion en vase clos. Le nouveau groupement des molécules en est sans doute la cause; mais c'est exprimer le fait d'une certaine façon, sans l'expliquer: le seul fait vrai, constaté par l'expérience, c'est la modification des propriétés sans changement de poids. La Chimie a déjà signalé des faits analogues; les résines en augmentent le nombre. Bien d'autres substances se comporteront sans doute de même, et c'est là un vaste champ d'étude que je me propose d'explorer.

Ce qui va suivre donne un nouvel intérêt à ce genre de recherches. J'ai voulu savoir ce qui se passerait si, au lieu

de fondre en vase clos la résine *seule*, je l'exposais à la même température de fusion, soit 350 degrés et toujours en vase clos, non plus *seule*, mais avec de l'huile, ou avec de l'essence, ou avec l'une et l'autre réunies.

J'ai donc mis, dans un tube, 10 grammes de résine copal et 20 grammes d'essence de térébenthine; j'ai fermé le tube et l'ai exposé dans l'appareil précédent pendant quinze à vingt minutes.

Après ce délai, le tube retiré a laissé voir un liquide limpide, jaunâtre, qui, après refroidissement, a conservé sa couleur et sa transparence. La résine était complétement dissoute, et le liquide était un superbe vernis.

Dans un autre tube j'ai mis 10 grammes de résine copal et 20 grammes d'huile de lin, et après un traitement semblable, en vase clos, la résine s'est complétement dissoute dans l'huile.

Dans un autre tube j'ai mis 6 grammes de résine copal, 2 grammes d'huile de lin, 18 grammes d'essence de térébenthine, et, par le même traitement en vase clos, la dissolution de la résine a été parfaite et a constitué, dans ce cas, un vernis gras complet, fait pour ainsi dire de toutes pièces. C'est bien là une nouvelle fabrication qui, lorsqu'elle passera du laboratoire dans l'atelier, constituera une véritable amélioration dans une industrie présentement classée dans les établissements les plus dangereux et les plus insalubres.

C'est ici le lieu de dire que je ne me suis pas borné à des essais dans des tubes; j'ai opéré plus en grand. Dans un tube en cuivre rouge de 1 centimètre d'épaisseur, 50 centimètres de longueur et 6 centimètres de diamètre intérieur, argenté intérieurement pour éviter la coloration que donne le cuivre, et muni d'une fermeture convenable, qu'il serait trop long de détailler, mais qui m'a coûté bien des essais pour être efficace, j'ai traité à la fois jusqu'à 1 kilogramme de résine copal, de manière à la rendre parfaitement so-

luble dans les liquides susdits. Dans le même tube, j'ai aussi traité ensemble copal, huile et essence en quantités suffisantes pour obtenir à la fois un litre de vernis gras.

C'est dans cet appareil que j'ai constaté, à l'aide d'un manomètre Bourdon, que la pression intérieure allait jusqu'à 20 atmosphères. C'est une grande difficulté de fabrication que je laisse à résoudre aux industriels; au reste, on l'atténue beaucoup en chassant les 5 à 6 pour 100 d'eau que contiennent les résines copal et le karabé; à cet effet, rien n'est plus facile, en mettant dans le tube le copal seul d'abord, l'exposant à 300 degrés pendant le temps suffisant pour que l'eau s'échappe, retirant le tube et le fermant vigoureusement, si l'on traite la résine seule, ou après avoir ajouté huile et essence, si l'on veut faire le vernis *complet*, et l'exposant enfin à 350 degrés, température nécessaire à la réaction. Il faut aussi avoir le soin de ne se servir que d'huile siccative et d'essence préalablement privée d'eau.

J'ai déjà dit que le *karabé* se comportait de la même manière que le *copal;* mais cette résine exige, pour entrer en fusion, une température plus élevée que le copal, environ 400 degrés centigrades. Cette résistance à la fusion explique la difficulté qu'éprouvent les fabricants de vernis; entre leurs mains, le karabé perd au moins la moitié de son poids, et ce déchet considérable en restreint beaucoup la fabrication et l'usage. Cela est à regretter, car ce vernis est certes le plus dur, le plus résistant et le plus précieux de tous.

C'est aux industriels à s'emparer du nouveau procédé que je leur signale, qui non-seulement donne un vernis clair et limpide au lieu de cette couleur noire et opaque qu'on lui connaît dans le commerce, mais encore n'impose aucun déchet et aucune perte. Il est prudent, comme je l'ai recommandé pour le copal, d'enlever au karabé 5 à 6 pour 100 d'eau par une sorte de torréfaction préalable.

En général, lorsque les vernis obtenus sont plus ou moins louches, la cause en doit être attribuée à l'eau existante; l'exposition subséquente à une chaleur de 100 degrés leur rend à tous la plus parfaite limpidité.

Toutes les résines, traitées comme ci-dessus, se dissolvent également dans l'éther, la benzine, et autres hydrocarbures, et constituent de nouveaux vernis. Je ne suis pas parvenu à les dissoudre dans l'alcool.

L'influence de la température en vase clos est considérable sur la qualité du produit. Au-dessous de 350 degrés, la résine copal *Calcutta*, la plus dure de ces résines, ainsi que le *karabé*, ne fondent pas. A 350 degrés la fusion du copal s'opère dans les meilleures conditions; la résine fondue est, après refroidissement, claire, sèche, cassante, transparente, légèrement jaunâtre : elle ressemble parfaitement à de l'ambre; dissoute dans l'essence de térébenthine et l'huile de lin, elle donne un vernis limpide, blanc, de couleur ambrée, d'apparence tout à fait satisfaisante.

Il faut 400 degrés pour fondre le karabé ou l'ambre; à ce degré, il est sec, transparent, un peu plus coloré que le copal, et constitue, avec l'huile et l'essence, un vernis clair, peu coloré, et tel qu'il n'en a jamais été produit. On sait, en effet, que, dans le commerce, le vernis karabé est noir comme de l'encre et ne peut être appliqué, malgré sa qualité supérieure, sur les objets revêtus de couleur claire.

Au delà de 400 degrés, les copal et le karabé fondent facilement et plus promptement, mais aux dépens de la qualité. Le produit est plus coloré et devient opaque, mou, poisseux; la solubilité est beaucoup plus prompte, plus facile, mais le vernis est de qualité moindre.

L'appareil de chauffage doit donc être rigoureusement maintenu à une température fixe, constante, variable entre 350 et 400 degrés. J'ajouterai que l'excès de température

détermine un excès de pression, qu'il faut nécessairement éviter. Le succès de l'opération résidera donc tout entier dans la bonne disposition de l'appareil de chauffage. J'ai longtemps cherché à résoudre ce problème thermostatique, qui intéresse d'ailleurs de si nombreuses industries, et, prochainement sans doute, je ferai connaître un calorifère de construction très-simple et qui remplit bien la condition demandée.

Résumé. — Les résines *copal* et congénères, ainsi que le *karabé,* qui ne sont pas naturellement solubles dans l'éther, l'essence de térébenthine, la benzine et autres hydrocarbures, ainsi que les huiles végétales, y deviennent solubles, à froid ou à chaud, lorsqu'elles ont été préalablement exposées, en vase clos, à une température variable entre 350 et 400 degrés, et constituent ainsi de véritables vernis.

C'est là un cas particulier d'une série des phénomènes curieux qui s'accomplissent sous la double influence de la chaleur et de la pression. On sait bien que certaines réactions, qui n'ont pas lieu dans les circonstances ordinaires de température et de pression, s'accomplissent quand on modifie ces circonstances; mais ils sont plus rares, les exemples de ces substances qui, sans décomposition, sans altération, sans diminution de poids, prennent, sous la double influence de la chaleur et de la pression, un autre arrangement moléculaire qui leur donne des propriétés nouvelles et les transforme pour ainsi dire en corps nouveaux. C'est une sorte de transmutation, mot bien vieux, trop décrié peut-être, et qui devra sa véritable signification aux travaux de l'avenir.

SUR DE NOUVEAUX DISSOLVANTS DE L'OR;

PAR M. J. NICKLÈS.

(Présenté à l'Académie des Sciences dans les séances du 26 mars et du 2 juillet 1866.)

L'or est soluble dans les perchlorures et les perbromures éthérés que j'ai fait connaître il y a quelque temps (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. V, p. 161). A mesure que la dissolution s'opère, — et elle s'effectue assez vite avec de l'or battu, — la couleur verte du composé manganique pâlit, car le perchlorure ou le perbromure de manganèse se réduit à l'état de protochlorure ou bromure insoluble dans l'éther et peu coloré d'ailleurs.

L'expérience peut donc être considérée comme terminée quand le liquide a échangé sa couleur verte contre la couleur jaune ou rouge des dissolutions d'or.

Si le liquide ne contient pas d'autres substances fixes, et qu'après l'avoir fait évaporer, on chauffe suffisamment le résidu pour le décomposer, le fond du tube se tapissera d'une couche d'or qui est, parfois, assez adhérente pour qu'il soit possible d'entrevoir dans cette réaction les éléments d'un procédé de dorure sur verre.

Chauffée avec de l'acide azotique, cette couche métallique perd de son adhérence sans se dissoudre; elle se détache alors au moindre frottement.

La même dissolution éthérée donne, avec le sulfate de protoxyde de fer, le précipité si caractéristique par ses reflets dichroïques.

Le protochlorure d'étain donne lieu à une réaction analogue; je n'ai pas vu se produire de pourpre de Cassius dans cette circonstance.

Les perchlorures et les perbromures ne sont pas seuls

aptes à dissoudre l'or, et la présence de l'éther n'est pas indispensable au succès. Il y a des sesquichlorures et des sesquibromures qui sont également dans ce cas, par exemple les composés correspondants aux sesquioxydes de *manganèse*, de *nickel* et de *cobalt*. Le sesquichlorure de fer résiste à la réduction et n'agit sur l'or ni à chaud ni à froid, pourvu qu'il soit exempt de chlore libre ou de vapeur nitreuse.

Autrement se comporte le sesquibromure de fer : il dissout peu à peu l'or battu, aussi bien à la température du bain-marie que sous l'influence des rayons solaires.

Deux espèces de sesquibromures m'ont servi à cette occasion : l'un préparé depuis quelques années avec du fer, de l'eau et du brome en excès et conservé à l'état sec avec de l'amiante; l'autre, préparé tout exprès avec du sesqui-oxyde de fer et de l'acide bromhydrique aqueux.

L'un et l'autre composé étaient exempts de brome libre; toutefois, par surcroît de précaution, on eut soin d'ajouter aux deux produits un peu de protobromure de fer, afin de neutraliser à l'avance les traces de brome libre que le liquide aurait pu retenir; il y avait assez de *ferrosum* pour bleuir fortement en présence du prussiate rouge.

La solubilité de l'or dans les circonstances indiquées s'explique sans peine; elle est due au chlore ou au brome émis par les composés halogènes si altérables dont il vient d'être question. Le chlore et le brome sont, comme on sait, d'excellents dissolvants pour l'or, et il est admis avec raison dans la science que ce métal est attaqué toutes les fois qu'il est en présence d'une source de ces métalloïdes.

Le perchlorure de plomb, que je fais connaître plus loin, se trouve dans le même cas. Il se réduit spontanément et très-vite quand on chauffe et rend ainsi disponible une certaine proportion de chlore.

Les dissolvants qui viennent d'être mentionnés ne s'altèrent pas tous avec une égale facilité, il ne faut donc pas

non plus s'attendre à ce qu'ils attaquent, tous, l'or comme le font le perchlorure ou le perbromure de manganèse.

Le sesquibromure de fer est dans ce cas. A l'ébullition, il se détruit peu à peu en laissant déposer du sesquioxyde de fer et en émettant des vapeurs de brome. Même le flacon dans lequel il a été conservé à l'état sec répand, quand on le débouche, une odeur manifeste de brome, et l'atmosphère de ce flacon bleuit instantanément le papier ioduré, amidonné.

Néanmoins, la dissolution de l'or n'est pas prompte à s'effectuer dans un pareil milieu, et, pour y arriver, il faut toujours un certain délai, même lorsqu'on opère au bain-marie, évidemment parce que la proportion de brome émise dans l'unité de temps, est trop minime pour que le résultat de la réaction soit visible autrement qu'à la longue.

Si le chlore et le brome attaquent l'or, même à la température ordinaire, on n'a pu, jusqu'à ce jour, en dire autant de leur congénère l'*iode*, dont l'action est bien plus limitée. Sans doute Pelletier a vu juste en reconnaissant que l'iode libre est sans action sur l'or; toutefois, il ne faudrait pas donner à cette observation un sens trop absolu, car je vais établir que cette indifférence de l'iode pour l'or n'est admissible que d'une manière générale et lorsque les deux corps simples sont en présence, à ciel ouvert.

Dans d'autres conditions, l'action peut être effectuée à chaud, ou à la température ordinaire, sans qu'elle cesse d'être directe; c'est ce qui arrive quand on opère sous pression, ou encore sous l'influence des rayons solaires. Que l'on emprisonne, dans un tube, de l'iode, de l'or battu et de l'eau, et qu'on chauffe : une température de 50 degrés centigrades suffira pour faire disparaître peu à peu le métal précieux.

Même résultat si l'on remplace l'eau par l'éther, à cela près que la réaction se fera plus lentement.

La dissolution dans l'éther peut encore être effectuée

en remplaçant la chaleur du bain-marie par une forte insolation, la liqueur ne se trouvant pas dans un tube scellé, mais tout simplement dans un flacon bouché à l'émeri.

Dans toutes ces situations, l'or est attaqué et passe à l'état d'iodure. Le liquide filtré abandonne une pellicule d'or métallique, lorsqu'on le soumet à l'évaporation dans un tube placé dans un bain de sable suffisamment chauffé à la fin de l'opération, pour ménager la décomposition de l'iodure produit.

Du moment que l'iode peut agir directement sur l'or, les periodures doivent se comporter comme des dissolvants pour ce métal. En effet, le periodure de manganèse éthéré le dissout rapidement pour le convertir en iodure. Il n'est pas même nécessaire de préparer d'abord un periodure; il suffit de projeter dans de l'acide iodhydrique un peroxyde, un acide métallique ou, en général, un oxyde dont l'iodure correspondant offre moins de stabilité que le protoiodure, pour obtenir, aussitôt, un protoiodure métallique ainsi que de l'iode libre qui ne manquera pas d'attaquer l'or mis en présence.

Comme exemple que j'ai directement vérifié, je citerai l'action produite par l'acide iodhydrique sur les sesquioxydes de manganèse et de fer, le peroxyde de manganèse et celui de bismuth.

Enfin, le sesqui-iodure de fer $Fe^2 I^3$, dont l'existence, révoquée en doute par Gmelin, Squire et autres, est maintenant hors de contestation (*Annales de Chimie et de Physique,* 1865, t. V, p. 172).

Ce sesqui-iodure constitue un bon dissolvant pour l'or quand il est associé à l'éther; la rapidité avec laquelle il dissout le métal précieux vient évidemment du peu de stabilité de cet iodure, et ressort, au surplus, de tout ce qui vient d'être dit.

Du moment que l'iode, à l'état naissant, agit si facile-

ment sur l'or, il doit être possible d'attaquer ce métal par de l'acide iodhydrique, puisque cet acide est assez peu stable pour abandonner peu à peu de l'iode. C'est, en effet, ce qui arrive, et même très-promptement, en présence de l'éther. Que l'on dirige du gaz iodhydrique dans de l'éther anhydre ou hydraté contenant des feuilles d'or, ou qu'on place celles-ci dans de l'acide iodhydrique aqueux auquel on ajoute de l'éther, la dissolution ne tardera pas à s'opérer, et le liquide contiendra une certaine quantité d'or qu'après élimination de l'iode on peut faire reparaître par l'un ou l'autre des procédés qui viennent d'être indiqués.

L'acide iodhydrique des diverses provenances s'est comporté de la même manière : sans action sur l'or quand il est en dissolution dans l'eau pure, il attaque promptement ce métal en présence de l'éther, sans doute parce que, à la propriété de déterminer promptement la décomposition de cet acide, l'éther joint celle d'être un assez bon dissolvant à la fois pour l'iode et pour l'iodure d'or, propriétés que l'eau ne partage pas au même degré.

Quant à l'acide bromhydrique exempt de brome libre, aucune des expériences que j'ai faites avec lui ne m'autorise à penser qu'il puisse, à la lumière diffuse, se comporter comme l'acide iodhydrique et devenir pour l'or un agent de dissolution.

En résumé :

Le nombre des dissolvants de l'or est bien plus grand qu'on ne l'a cru jusqu'à ce jour. Dans cette catégorie il faut ranger :

1° Les trois classes de composés que j'ai fait connaître sous le nom de *perchlorures*, de *perbromures* et de *periodures*, et qui appartiennent au groupe de corps que M. Dumas a, par avance, appelé les « composés singuliers » (1) ;

2° Les *sesquichlorures*, les *sesquibromures* et les *sesqui-*

(1) Dumas, *Traité de Chimie appliquée aux arts*, t. II, p. 129.

iodures peu stables, surtout quand ils se trouvent en présence d'un dissolvant tel que l'éther;

3° L'*iode libre*, avec le concours de la chaleur et de la pression, ou tout simplement sous l'influence des rayons solaires;

4° L'acide iodhydrique en tant qu'il agit en présence de l'éther;

5° Le même acide agissant sur un composé oxydé dont l'iodure correspondant offre peu de stabilité.

SUR L'EXISTENCE DU PERCHLORURE DE PLOMB;

PAR M. J. NICKLÈS.

(Présenté à l'Académie des Sciences dans la séance du 24 décembre 1866, et au Congrès des Sociétés savantes en avril 1866.)

En signalant, il y a quelques années, l'existence des sels quadruples (*Comptes rendus*, t. LVI, p. 389 et 796), je reconnus que, en présence du chlore, le composé renfermant du chlorure de plomb et du chlorure de sodium donne lieu aux phénomènes qui avaient conduit MM. Sobrero et Selmi (1) à conclure à l'existence d'un composé $Pb\,Cl^2$, ou perchlorure de plomb. Les traités ont, jusqu'ici, hésité à accueillir ce corps, mais ce qui suit fera, je l'espère, cesser toute hésitation.

Ce composé prend naissance toutes les fois qu'on traite du protochlorure de plomb par du chlore en présence d'un chlorure alcalin en dissolution saturée. Le choix de ce dernier importe ici en ce qu'on obtient d'autant plus de perchlorure, que le liquide contient plus de chlorure alcalin ou *chlorobase*. Au chlorure de sodium employé par

(1) *Annuaire de Chimie*, 1851, p. 96.

MM. Sobrero et Selmi, je substitue donc une dissolution de chlorure de calcium marquant 40 degrés à l'aréomètre Baumé et représentant l'eau mère dans laquelle a cristallisé du chlorure de calcium; ce liquide, par conséquent, n'est pas à l'état de sursaturation.

Après l'avoir introduit dans une cornue non tubulée, contenant du chlorure de plomb, on agite : une bonne partie se dissout, le reste se dissoudra plus tard, par l'effet de la chloruration. Pour hâter celle-ci, on renverse la cornue sur son dôme, de façon que le coude soit en bas, et on y dirige du chlore moyennant un long tube qui plonge jusqu'à la base du liquide. De cette manière, chaque bulle qui se dégage, aura toute une colonne de liquide à traverser, ce qui favorise considérablement l'absorption.

Le chlore est, au préalable, lavé en traversant un flacon de Woulf contenant de l'eau.

Pendant l'opération, on agite de temps à autre, afin de renouveler la surface du chlorure de plomb et, s'il y a lieu, on refroidit la cornue en la plongeant dans de l'eau.

Lorsque le chlore cesse d'être absorbé, le liquide est devenu jaune; on décante dans un flacon bouché à l'émeri.

La dissolution répand une forte odeur de chlore, mais elle se conserve longtemps en vase clos.

Obtenu ainsi qu'il vient d'être dit, le liquide contient 28 pour 100 de chlorure de calcium et 5,30 pour 100 de perchlorure de plomb $PbCl^2$, ce qui correspond au rapport

$$PbCl^2 + 16 CaCl.$$

Avec un excès de chlorure de calcium (1), on obtient une proportion de perchlorure un peu plus élevée, mais le liquide se remplit alors, peu à peu, de cristaux de chlorure

---

(1) Bien que le perchlorure augmente en raison du chlorure de calcium en présence, il est bon d'en éviter un excès afin de ne pas empâter la matière, car le chlorure alcalin perd de sa solubilité à mesure que le liquide se charge de perchlorure.

de calcium, et finit par se prendre en bouillie; dans ce cas, le produit définitif contient sur 100 parties

$$PbCl^2 = 7,$$
$$CaCl = 37,$$

c'est-à-dire sensiblement dans les mêmes proportions que ci-dessus, attendu que

$$\frac{5,30}{28} = \frac{7}{37}.$$

C'est donc bien la richesse du chlorure alcalin qui règle la production du chlorure singulier, lequel demande constamment 16 équivalents de chlorure de calcium pour former le composé défini

$$PbCl^2 + 16\,CaCl \text{ (1)}.$$

Avec une dissolution de chlorure de calcium dans l'alcool, on n'obtient presque rien; le chlore est, en majeure partie, consommé par le liquide organique qu'il transforme en aldéhyde, en éther acétique et en d'autres dérivés peu aptes à dissoudre le chlorure de calcium et qui, par conséquent, ne tendent qu'à l'expulser.

Moins soluble dans l'eau que ne l'est ce dernier, le chlo-

(1)

	Calculé.		Trouvé.		
			I.	II.	III.
Cl^{18}..........	639,0	19,99	20,25	19,65	20,11
Pb...........	103,5	3,23	3,01	»	»
16Ca........	320,0	10,01	10,07	»	»
Aq............	2133,0	»	»	»	»

Soumis à l'évaporation, ce liquide a donné un résidu s'élevant à 32,55 pour 100, dans lequel on a trouvé

$$PbCl = 3,75,$$
$$CaCl = 27,94.$$

Le nombre 3,75 correspond à 4,70 pour 100 de perchlorure $PbCl^2$. Ce nombre est un peu trop faible et implique une perte. Celle-ci existe en effet; car sous l'influence de la chaleur, le chlorure de plomb a perdu du chlore qu'il a échangé contre de l'oxygène. Le produit ne contenait plus seulement du chlorure de plomb, mais aussi un peu d'oxychlorure.

rure de potassium ne permet pas d'obtenir plus de 1,80 pour 100 de produit $PbCl^2$. Il en est de même du chlorure de sodium qui n'en donne guère plus.

Ces liquides offrent, à peu de chose près, les mêmes caractères : ils décolorent facilement les matières colorantes organiques, tout en en développant d'un autre côté, ainsi que nous le verrons plus bas.

Comme tous les perchlorures, ce sont des agents chlorurants énergiques. Cependant, mes essais ont de préférence porté sur la combinaison calcique, parce qu'elle est la plus riche en perchlorure de plomb.

Sans action sur le protochlorure de manganèse à froid, ce liquide occasionne, à chaud, une coloration brune due à du peroxyde de manganèse. A chaud aussi, il noircit le sucre de canne et le carbonise; le glucose, au contraire, s'y dissout sans se carboniser, et le liquide ne jaunit qu'après un contact prolongé et à l'aide de la chaleur.

Cette réaction peut être placée à côté de celle que ces deux espèces de sucre donnent avec le bichlorure de carbone (*Comptes rendus*, t. LXI, p. 1053); elles s'expliquent par les mêmes raisons.

Elle se produit aussi avec l'*inuline*, mais non pas avec la *mannite*, pas plus qu'avec la *dulcose*, l'*amidon*, la *fécule de pommes de terre* ou la *dextrine*.

La combinaison que cette dernière forme quand on la précipite par de l'acétate de plomb demeure également incolore, tel n'est pas le cas avec les combinaisons plombiques des autres matières neutres que nous venons de citer : toutes jaunissent ou brunissent à chaud, au contact du perchlorure de plomb.

Le même réactif brunit également le gallactosate et l'inulosate de plomb, ainsi que l'acide glucotartrique.

Il se comporte différemment aussi à l'égard des bases organiques; il en sera question plus loin, à propos d'éther perchloroplombique.

A l'instar des autres perchlorures, il dissout promptement l'or en feuilles en passant à un degré inférieur de chloruration; ici le produit visible est donc du chlorure de plomb en petits cristaux.

Le même perchlorure est sans action sur l'azotate de bismuth; mais il forme avec l'azotate de plomb un précipité blanc qui demeure invariable même à l'ébullition. Avec l'acétate de plomb, il donne, également, un précipité blanc, mais celui-ci ne tarde pas à jaunir, et, quand on chauffe, il brunit en se transformant en peroxyde. Pareil précipité est occasionné par les carbonates alcalins; la réaction est sensible au point de se manifester en présence du peu de bicarbonate de chaux que peut contenir une eau potable. Il suffit d'une goutte de réactif pour jaunir celle-ci, alors que, en présence de l'eau distillée, le peroxyde de plomb ne se développe qu'au bout de quelque temps. [*Voir* plus loin l'équation (1).]

Cette réaction rappelle les chloro et les bromothallates qui communiquent également une teinte jaune aux eaux contenant du bicarbonate de chaux, à cause de la production du tritoxyde de thallium, qui est brun comme le peroxyde de plomb (*Journal de Pharmacie,* 4e série, t. I, p. 28).

Cette analogie entre les deux chlorures s'arrête là, car sur les autres points ils ne sont pas comparables; ainsi, à l'égard des sels de bismuth, le liquide perchloroplombique produit exactement l'inverse du perchlorure et du perbromure de thallium, car ces composés halothalliques n'agissent pas sur les sels de plomb, mais précipitent, au contraire, si bien les sels de bismuth, que j'ai pu fonder sur cette réaction un procédé de séparation de ces deux métaux si voisins par leurs caractères analytiques et si difficiles à séparer d'ordinaire (1).

---

(1) Séparation du plomb et du bismuth, *Journal de Pharmacie*, 4e série t. II, p. 218.

L'eau distillée, aussi, peut donner un précipité brun de PbO^2, avec le perchlorure de plomb ; cela arrive quand on ne verse que quelques gouttes de ce réactif dans beaucoup d'eau ; le précipité ne se manifeste alors que peu à peu, à moins que l'on n'emploie de l'eau chaude. Le phénomène s'interprète par l'équation

$$(1) \qquad PbCl^2 + 2HO + aq = PbO^2 + 2ClH + aq.$$

Dans ce cas, l'acide chlorhydrique formé est beaucoup trop dilué pour pouvoir décomposer ou dissoudre le peroxyde, tandis qu'en présence d'une proportion d'eau moindre, cet acide ayant tout son effet attaque le peroxyde qui a pu prendre naissance et se comporte d'après l'équation

$$(2) \qquad PbO^2 + 2ClH = 2HO + PbCl + Cl,$$

à moins que l'on n'admette une simple dissociation

$$(3) \qquad PbCl^2 = PbCl + Cl.$$

L'équation (1) donne la clef de ce qui se passe quand on verse *peu* de perchlorure dans de l'eau contenant du bicarbonate de chaux ou un autre agent capable de neutraliser l'acide chlorhydrique.

Pareilles réactions sont fournies, quoique d'une manière moins franche, par le liquide qu'on obtient :

Soit en traitant du peroxyde de plomb par une dissolution saturée de chlorure de calcium contenant un peu d'acide chlorhydrique ;

Soit en faisant dissoudre ce peroxyde dans de l'acide chlorhydrique affaibli.

Les réactions de tous ces liquides cadrent avec cette opinion qu'elles sont occasionnées par un chlorure *singulier*, le perchlorure de plomb. Il doit donc être possible d'effectuer la combinaison de ce perchlorure avec l'éther si, ainsi que je l'ai précédemment établi [*voir* ces *Annales*, 4e série,

t. V, p. 161 (1)], la tendance à s'unir à l'éther est une propriété caractéristique des composés *singuliers* en général.

Disons de suite que les liquides ci-dessus mentionnés se montrent fort indifférents à l'égard de l'éther, et qu'ils ne lui cèdent pas de composé à base de plomb, sans doute parce que celui-ci est retenu par le chlorure alcalin ou par le grand excès d'eau. Mais on réussit par voie indirecte, le perchlorure se trouvant à l'état naissant. Pour cela, on le déplace au moyen d'un acide approprié, étendu d'éther. L'acide qui réussit le mieux est le phosphorique.

De l'acide phosphorique sirupeux est donc délayé dans de l'éther anhydre et soumis au refroidissement; ensuite, il est versé dans le liquide plombocalcique précédemment décrit, et le tout est soumis à une forte agitation. Suivant l'état de concentration du chlorure de calcium, on obtient, ou non, une masse onctueuse, blanche, que surnagent des gouttes huileuses, jaunes, formées du composé éthéré en question; ces gouttes subsistent même en présence d'un surcroît d'éther qui n'exerce sur elles qu'une action dissolvante très-modérée.

Ajoutant, s'il y a lieu, un peu d'eau pour délayer cette masse onctueuse, on obtient trois couches liquides; les deux supérieures sont éthérées et renferment du perchlorure de plomb; la plus lourde des deux est de consistance huileuse et se détache sur le reste par sa couleur jaune; c'est l'éther perchloroplombique proprement dit. Il occupe le milieu et surnage la couche aqueuse, chargée de chlorure de calcium, d'acide phosphorique, de plomb, de phosphate de chaux et d'acide chlorhydrique.

On décante et on conserve, autant que possible, à une basse température, car l'éther perchloroplombique est fort altérable; même en vase clos, dans un tube scellé à la

(1) *Comptes rendus*, t. LX, p. 479. — *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 4e série, t. I, p. 328. — *Mémoires de l'Académie de Stanislas*, 1865, p. 104.

lampe, il laisse promptement déposer des cristaux de protochlorure de plomb en émettant du chlore qui ne tarde pas à réagir sur la molécule éthérée.

J'ai fait bien des analyses de cet éther et cherché à l'obtenir exempt d'acide phosphorique (1); peine perdue! Cet acide adhère avec une ténacité difficile à vaincre à cause de la grande altérabilité du composé éthéré. Jusqu'à nouvel ordre, je ne donnerai donc pas de résultats analytiques. Tout ce que je puis en dire, c'est que, comme tous ses pareils, cet éther perchlorométallique est toujours uni avec plusieurs équivalents d'oxyde d'éthyle; il en contient jusqu'à sept et davantage; toujours, aussi, il renferme de l'eau qu'il a naturellement empruntée au milieu où il a pris naissance et que, sans doute, l'acide phosphorique lui a amenée.

J'y ai trouvé aussi de l'acide chlorhydrique libre.

Il peut contenir jusqu'à 8 pour 100 de perchlorure de plomb.

Il n'a pu être obtenu à l'état huileux, ni avec le perchloroplombate de sodium, ni avec celui à base de potassium, sans doute parce que ces liquides sont trop pauvres en perchlorure.

L'éther perchloroplombique partage les propriétés générales des perchlorures éthérés. Il se réduit facilement à l'état de protochlorure et admet, comme eux, une certaine quantité d'eau sans se décomposer. Il est très-altérable, abandonne facilement du chlore, et dissout l'or plus facilement encore que ne le fait le composé chlorocalcique ci-

(1) Il est possible que l'acide phosphorique contribue à la stabilité de ce composé éthéré; mais, dans tous les cas, il ne saurait favoriser sa production : des expériences directes, faites avec du chlore et du chlorure de plomb additionnés d'acide phosphorique, soit sirupeux, soit étendu d'éther, m'ayant appris que le chlorure de plomb est incapable de fixer du chlore dans de pareils milieux.

Le composé perchloré ne se forme pas davantage dans un tube scellé à la lampe, contenant du chloruré de plomb et de l'hydrate de chlore; toutefois, il se produit un peu de peroxyde PbO^2.

dessus décrit. L'or battu y disparaît à vue d'œil, ou plutôt s'y transforme visiblement en un squelette blanc de chlorure de plomb qui se précipite peu à peu. Il dissout également le platine, mais avec moins d'énergie : le platine employé était en feuilles obtenues par le battage.

Ajoutons que cet éther brunit le protochlorure de manganèse en le transformant en peroxyde à l'instar du composé calcique; l'ammoniaque le précipite en brun, l'hydrogène sulfuré en noir.

En général il réagit plus énergiquement que ne le fait le corps d'où il dérive. On en voit une preuve dans son attitude à l'égard des alcaloïdes. Avec la *morphine,* il donne une belle coloration *aurore*, avec la *brucine* un *rouge cerise* magnifique, avec la cinchonine une coloration jaune qui se développe par la chaleur.

Ces colorations ne paraissent pas quand on les regarde à la flamme de l'alcool salé (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VIII, p. 296).

Comme ces réactions ne sont produites, ni par la quinine, ni par la strychnine, il est permis de voir en elles le germe d'un procédé permettant de distinguer la quinine de la cinchonine, la strychnine de la brucine, ainsi que la morphine de certains de ses congénères.

Ces colorations, et notamment le rouge de brucine, se développent surtout à l'air; les réducteurs tels que l'acide sulfureux, le protochlorure d'étain, le décolorent instantanément.

Ajoutons qu'avec l'aniline et ses homologues, l'éther perchloroplombique produit des réactions colorées rappelant la rosaniline et ses dérivés.

En résumé :

1° Il existe dans la série du chlore un composé correspondant au peroxyde de plomb PbO^2.

2° Ce composé est un perchlorure, et offre, dès lors, tous

les caractères des composés singuliers; sa formule est $PbCl^2$.

3° Les chlorures alcalins lui donnent de la stabilité; il est apte à s'unir à l'éther, et constitue un puissant agent de chloruration et d'oxydation.

SUR LES RELATIONS DE POSITION DES VIBRATIONS INCIDENTE, RÉFLÉCHIE ET RÉFRACTÉE DANS LES MILIEUX ISOTROPES;

PAR M. F.-P. LE ROUX.

Si on peut espérer arriver à une théorie mécanique complète des phénomènes de transmission du mouvement lumineux d'un milieu dans un autre, c'est sans doute en cherchant à multiplier les conséquences géométriques des relations que l'expérience nous fait connaître entre les diverses circonstances des phénomènes. C'est à ce point de vue qu'on trouvera peut-être quelque intérêt à la proposition qui fait l'objet de cette Note.

1. Parmi les lois expérimentales qui paraissent le plus solidement établies, est celle de la rotation des plans de polarisation dans la réflexion et la réfraction par des milieux isotropes, qui s'exprime par la formule

$$\frac{\tang\alpha}{\cos(i-r)} = \frac{\tang\alpha'}{\cos(i+r)} = \tang\alpha'',$$

α, α' et α'' étant les azimuts de polarisation des rayons incident, réfléchi et réfracté, c'est-à-dire les angles de ces plans avec le plan d'incidence.

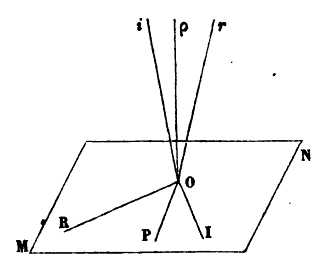
Quand Mac-Cullagh eut découvert que les *transversales* des trois rayons, c'est-à-dire les perpendiculaires à ces rayons menées dans les plans de polarisation, étaient parallèles à un même plan qui est le plan de polarisation du rayon réfracté, la simplicité de cette relation fit bien au-



gurer des théories nouvelles qui voulaient que les vibrations fussent situées dans le plan de polarisation.

Mais les vibrations suivant Fresnel étant liées aux transversales de Mac-Cullagh par la relation simple de perpendicularité, il y avait lieu d'espérer l'existence d'une relation de position également simple entre les vibrations suivant Fresnel. C'est ce qui arrive en effet, et je vais démontrer que si on considère les ondes qui se croisent en un même point de la surface de séparation des deux milieux, *les vibrations incidente et réfléchie sont* (en direction) *les projections de la vibration réfractée sur les plans des ondes incidente et réfléchie.*

Soit, en effet, MN le plan de polarisation du rayon ré-



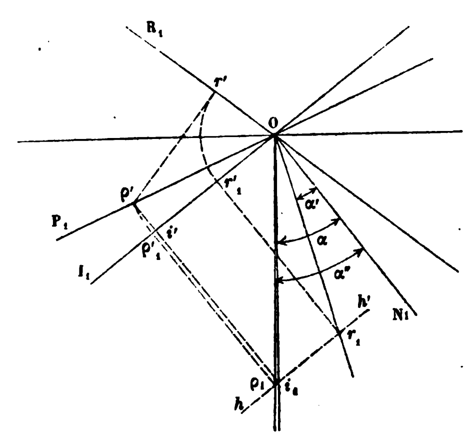
fracté, lequel d'après Mac-Cullagh contient les transversales OI, OR et OP des rayons incident, réfléchi et réfracté. Menons les vibrations incidente, réfléchie et réfractée Oi, Or et $O\rho$, qui, comme nous le savons, sont perpendiculaires aux transversales de même nom, et considérons, par exemple, la vibration réfléchie Or. Le plan que cette vibration et la transversale de même nom déterminent n'est autre chose que l'onde réfléchie. La vibration réfractée $O\rho$ est oblique au plan de cette onde réfléchie ROr, mais elle est perpendiculaire à la transversale réfléchie OR qui passe par son pied dans ce plan; elle se projettera donc sur ce même plan suivant la vibration réfléchie Or qui est perpendiculaire à OR.

En répétant un raisonnement identique au précédent, on démontrerait de même que la projection de la vibration réfractée sur l'onde incidente se fait suivant la vibration incidente.

2. On pourra donc, étant données les directions des ondes et celle d'une des trois vibrations, construire les deux autres.

Ces constructions peuvent se traduire par une épure simple, qui permet d'embrasser, presque d'un coup d'œil, toute la discussion de la rotation du plan de polarisation par réflexion ou réfraction.

Prenons pour plan de la figure le plan d'incidence, et



représentons par les droites OI_1, OR_1 et OP_1 les traces sur ce plan des trois ondes, incidente, réfléchie et réfractée; ces droites seront en même temps les projections des vibrations sur ce plan. Concevons maintenant que faisant tourner l'onde incidente autour de sa trace nous la rabattions sur le plan de la figure; la vibration incidente se rabattra suivant la droite Oi_1, faisant avec ON normale au plan d'incidence un angle égal à α azimut de polarisation du rayon incident.

Cela posé, concevons qu'à une hauteur quelconque au-

dessus du plan d'incidence on lui mène un plan parallèle, ce plan coupera l'onde incidente suivant une droite hh' parallèle à la trace de cette onde. Le point i, où ce plan coupe la direction de la vibration incidente, se projette en i'; ρ' et r' sont de même les projections des points ρ et r suivant lesquels ce même plan coupe les vibrations réfractée et réfléchie. Ces trois points i, ρ et r appartenant à un plan parallèle au plan de la figure, les droites qui les joignent se projettent en véritable grandeur sur ce plan.

Concevons maintenant l'une de ces droites, $i\rho$ par exemple : je dis qu'elle est perpendiculaire à la vibration incidente; en effet, elle est l'intersection de deux plans tous deux perpendiculaires à un plan qui contient cette vibration incidente, à savoir, le plan mené parallèlement au plan d'incidence et le plan passant par les deux vibrations réfractée et incidente. Mais d'après notre théorème, ce plan est perpendiculaire au plan de l'onde incidente, puisqu'il projette sur ce plan la vibration réfractée; il résulte de là que la droite $i\rho$ est bien l'intersection de deux plans perpendiculaires au plan de l'onde incidente, elle est donc perpendiculaire au plan de cette onde, et, par conséquent, à la vibration incidente qui passe par son pied dans ce plan.

La projection $i'\rho'$ de cette droite est alors perpendiculaire à OI_1 trace de l'onde incidente, parce que $i'\rho'$ est parallèle à $i\rho$ qui est elle-même perpendiculaire au plan de cette onde.

On verrait de même que $\rho'r'$ est perpendiculaire à OR_1, trace de l'onde réfléchie.

Il résulte évidemment de là que les angles α, α', α'' sont les compléments des angles en O de trois triangles rectangles dont les côtés de l'angle droit sont respectivement les droites Oi', $O\rho'$ et Or', et la distance du plan hh' au plan d'incidence. On obtient ces triangles Oi_1i', $O\rho_1\rho'_1$, $Or_1r'_1$ en faisant tourner les plans des ondes réfractée et réfléchie autour de la normale ON, de manière à les amener en coïn-

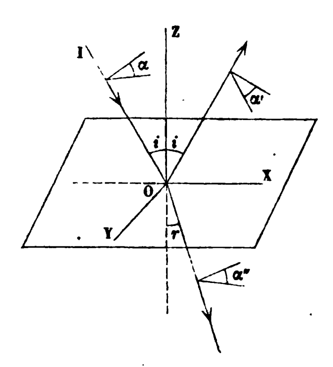
cidence avec l'onde incidente, et rabattant ensuite le plan de celle-ci comme il est indiqué.

On peut donc, étant donné l'un quelconque des angles α, α', α'', construire les deux autres.

3. Le théorème de Mac-Cullagh se trouve seulement énoncé au commencement du Mémoire dont la traduction en français a été donnée par M. Lamé dans le *Journal de Mathématiques pures et appliquées* de M. Liouville, t. VII, 1842.

Par un choix convenable de coordonnées, j'en ai trouvé une démonstration assez simple.

Les coordonnées étant rectangulaires, prenons pour axe



des z la normale à la surface réfringente et pour plan des zx le plan d'incidence. Soit IO un rayon incident polarisé dans l'azimut α et faisant l'angle i avec la normale OZ.

Le plan de polarisation du rayon incident passant par IO, son équation sera de la forme

$$x + By + z \tang i = 0.$$

Comme ce même plan doit faire avec le plan des zx l'angle α, on devra avoir

$$\frac{B}{\pm\sqrt{1 + B^2 + \tang^2 i}} = \cos\alpha,$$

d'où

$$B = -\frac{\sqrt{1 + \tan^2 i}}{\tan\alpha} = -\frac{1}{\tan\alpha \cos i},$$

le signe — étant bien celui qui convient, parce que, d'après les conditions de la figure, le plan en question doit couper le plan XOY suivant une droite située dans l'angle XOY.

Le plan de polarisation du rayon incident aura donc finalement pour équation

$$(\mathrm{I}) \qquad x - \frac{1}{\tan\alpha \cos i} y + z \tan i = 0.$$

Le plan de polarisation du rayon réfléchi faisant l'angle α' avec le plan des xz aura de même pour équation, en tenant compte du sens dans lequel on compte les angles,

$$x - \frac{1}{\tan\alpha' \cos i} y - z \tan i = 0,$$

et à cause de la relation brewstérienne

$$\tan\alpha' = \tan\alpha \frac{\cos(i+r)}{\cos(i-r)},$$

on aura finalement

$$(\mathrm{R}_i) \qquad x - \frac{\cos(i-r)}{\tan\alpha \cos i \cos(i+r)} y - z \tan i = 0.$$

L'équation du plan de polarisation du rayon réfracté s'obtiendra en changeant dans (I) α en α'' et i en r; on aura donc

$$x - \frac{1}{\tan\alpha'' \cos r} y + z \tan r = 0,$$

et en tenant compte de la relation

$$\tan\alpha'' = \frac{\tan\alpha}{\cos(i-r)},$$

il vient

$$(\mathrm{R}_e) \qquad x - \frac{\cos(i-r)}{\tan\alpha \cos r} y + z \tan r = 0.$$

Écrivons à nouveau ces trois équations :

$$\text{(I)} \qquad x - \frac{1}{\operatorname{tang}\alpha \cos i} y + z \operatorname{tang} i = 0,$$

$$(\mathrm{R}_i) \qquad x - \frac{\cos(i - r)}{\operatorname{tang}\alpha \cos i \cos(i + r)} y - z \operatorname{tang} i = 0,$$

$$(\mathrm{R}_e) \qquad x - \frac{\cos(i - r)}{\operatorname{tang}\alpha \cos r} y + z \operatorname{tang} r = 0.$$

A la première inspection, on voit que l'angle α entrant dans ces trois équations par la même ligne trigonométrique, facteur de la seule même variable y, on éliminera du même coup cette variable et l'angle α entre ces équations prises deux à deux. On en conclut : *Les intersections des plans de polarisation des trois rayons incident, réfléchi et réfracté décrivent chacune un plan perpendiculaire au plan d'incidence, lorsque, l'angle d'incidence restant constant, on fait varier l'azimut de polarisation du rayon incident.*

4. Cherchons les projections de ces intersections sur le plan d'incidence, qui est le plan des xz.

On trouve pour l'intersection de (I) et (R_e)

$$x + z \frac{\sin r - \sin i \cos(i - r)}{\cos r - \cos i \cos(i - r)} = 0,$$

équation qui après réduction devient

$$x - \frac{z}{\operatorname{tang} i} = 0,$$

et pour l'intersection de (R_i) et (R_e)

$$x + z \frac{\sin r + \sin i \cos(i + r)}{\cos r - \cos i \cos(i + r)} = 0,$$

ou

$$x + \frac{z}{\operatorname{tang} i} = 0.$$

Remarquons maintenant que le plan de l'onde incidente a pour équation $x - \frac{z}{\operatorname{tang} i} = 0$, car c'est un plan perpen-

diculaire à IO, rayon incident qui est situé dans le plan des zx et fait un angle $90° + i$ avec l'axe des x positives.

Nous en concluons que *l'intersection des plans de polarisation des rayons incident et réfracté a lieu dans le plan de l'onde incidente;* or, l'intersection du plan de polarisation du rayon incident avec l'onde incidente est précisément la *transversale* de Mac-Cullagh pour le rayon incident. Nous pouvons donc dire que *la transversale du rayon incident est dans le plan de polarisation du rayon réfracté.*

De même, comme

$$x + \frac{z}{\tang i} = 0$$

est l'équation du plan de l'onde réfléchie, nous voyons que *la transversale du rayon réfléchi est dans le plan de polarisation du rayon réfracté.*

Comme d'ailleurs le plan de polarisation d'un rayon contient, par définition même, sa transversale, il suit de là que *les transversales des rayons incident, réfléchi et réfracté, menées par le point d'incidence, sont dans un même plan qui est le plan de polarisation du rayon réfracté.* Voilà le théorème de Mac-Cullagh.

5. Concevons maintenant que par les trois rayons nous menions *des plans perpendiculaires à leurs plans de polarisation*, ces plans seront perpendiculaires aux transversales, et comme celles-ci sont dans un même plan, *ces plans se couperont suivant une même droite.* C'est le théorème de M. Cornu.

6. Cette droite étant perpendiculaire au plan de polarisation du rayon réfracté, elle l'est au rayon réfracté qui passe par son pied dans ce plan; c'est donc la *vibration* (suivant Fresnel) *réfractée.*

Comme d'ailleurs la vibration réfractée doit décrire l'onde réfractée, quand on fait varier l'azimut de polarisation du rayon incident, l'angle d'incidence restant

constant, la droite en question décrivant l'onde réfractée, *elle décrit un plan perpendiculaire au rayon réfracté.*

Remarque. — Si on cherche la projection sur le plan d'incidence de l'intersection des plans (I) et (R_i), on trouve

$$x + z \operatorname{tang} i \frac{\cos(i-r)+\cos(i+r)}{\cos(i-r)-\cos(i+r)} = 0,$$

ou

$$x + \frac{z}{\operatorname{tang} r} = 0,$$

c'est-à-dire que les plans de polarisation des rayons incident et réfléchi se coupent suivant une droite située dans l'onde réfractée qui résulterait d'un rayon incident arrivant suivant la direction du rayon réfléchi.

---

7. Avant de quitter ce sujet, il me semble qu'il n'est pas inutile de signaler une lacune que j'ai rencontrée dans tous les ouvrages que j'ai eu l'occasion de consulter jusqu'ici, et qui peut embarrasser les personnes qui n'ont pas le loisir d'approfondir la théorie ou de recourir à l'expérience. Cette lacune est relative à l'indication du sens dans lequel doivent être comptés positivement les azimuts des plans de polarisation des rayons réfléchi et réfracté.

Ces azimuts α, α' et α'' sont tous positifs, tels qu'ils sont représentés dans la figure de la page 336. Fresnel et Arago (*Annales de Chimie et de Physique*, 2[e] série, année 1821, t. XVII, p. 314) rapportaient l'azimut du plan de polarisation de la lumière réfléchie à l'image du rayon incident dans la surface réfléchissante; ils ne se sont pas occupés du rayon réfracté.

On trouve en substance, dans le *Cours lithographié de l'École Polytechnique* de M. de Senarmont, l'indication de règle que voici : *Les azimuts de polarisation des rayons réfléchi et réfracté se compteront dans le même sens que celui du rayon incident, après qu'on aura sup-*

posé le rayon réfléchi et le rayon réfracté amenés en coïncidence avec le rayon incident. Il reste encore là une ambiguïté qu'on lèvera en ajoutant : *la coïncidence étant supposée effectuée pour chacun de ces deux rayons dans le milieu qu'il traverse,* c'est-à-dire qu'on fera coïncider le rayon réfléchi avec le rayon incident proprement dit, et le rayon réfracté avec le prolongement de ce rayon incident.

Cette règle est évidemment d'une pratique plus simple que celle de Fresnel et Arago.

OBSERVATIONS RELATIVES A UNE COMMUNICATION RÉCENTE DE M. PELOUZE SUR LE VERRE (1);

PAR M. BONTEMPS.

M. Pelouze m'ayant fait l'honneur de me donner communication d'un Mémoire sur le verre qu'il a lu à l'Académie des Sciences dans la séance du 14 janvier 1867, je prends la liberté d'adresser à l'Académie quelques observations que dans ma longue expérience j'ai pu faire sur le même sujet.

Les conclusions de la première Partie du Mémoire de M. Pelouze sont que les phénomèmes de la dévitrification sont surtout dus, toutes choses égales d'ailleurs, à de fortes proportions de silice.

Les expériences de M. Pelouze démontrent en effet qu'en augmentant la proportion de silice, il a rendu le verre d'une dévitrification plus facile; et toutefois, je ne crois pas que la silice en soit la principale cause.

Les phénomènes de la dévitrification sont bien connus du fabricant de verre à vitre, et surtout du fabricant de bouteilles, car c'est là un des écueils de leur fabrication :

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* 4e série, t. X, p. 184.

le verre à vitre ou à bouteille qui a été fondu pendant douze ou quinze heures, plus ou moins, est ensuite travaillé pendant sept, huit ou dix heures à une température inférieure à celle de la fonte, et décroissante du commencement à la fin du travail, et il n'est pas rare que vers la fin, quelquefois même vers le milieu du travail, le verre devienne *galeux*, ce qui indique un commencement de dévitrification; or, quel est le remède qu'emploie le fabricant? Il ne diminue pas, dans la composition suivante, la proportion de silice, mais il diminue la quantité de chaux ou de carbonate de chaux.

Je crois que bien peu de verriers me contrediront quand je dirai que c'est la chaux qui est le plus puissant agent de dévitrification.

Dans les expériences que cite M. Pelouze, le verre est devenu plus facilement dévitrifiable par l'augmentation de la dose de silice, mais la composition à laquelle M. Pelouze a ajouté de la silice contenait une forte proportion de chaux; à égalité de proportion de chaux, le verre le plus chargé de silice est le plus facilement dévitrifiable, mais le principe de cette dévitrification réside dans la chaux, et je suis convaincu que, si M. Pelouze s'était servi d'une composition au carbonate de soude, contenant une faible dose de chaux, ou mieux encore n'en contenant pas du tout, et qu'il eût augmenté successivement la proportion de silice, il aurait eu un verre de plus en plus rebelle à la fusion, contenant de plus en plus des nœuds de sable, mais il n'aurait pas obtenu un verre opalisant par le refroidissement. Augmentez l'intensité du feu, et vous pourrez obtenir un verre transparent, ne devenant pas opaque par le refroidissement, avec une quantité de silice plus grande encore que celle indiquée par M. Pelouze, si vous n'avez pas ajouté une base calcaire; M. Gaudin n'a-t-il pas fait des lentilles de microscope en fondant du quartz au chalumeau d'hydrogène?

Dans la deuxième Partie de son Mémoire, M. Pelouze dit : « Les verres à vitre et à glace se colorent en jaune plus ou moins intense par l'action des rayons solaires. Ce changement ne se produit pas dans le verre pur, mais seulement dans ceux du commerce, qui renferment toujours du sulfate de soude et un peu d'oxyde de fer; l'action de la lumière fait passer le protoxyde de fer à l'état de peroxyde, et le sulfate de soude passe à l'état de sulfure, et c'est de là que vient la coloration jaune. »

Les verres du commerce et même la glace contiennent, il est vrai, un peu d'oxyde de fer, et aussi, d'après les récentes recherches de M. Pelouze, du sulfate de soude; mais ils contiennent aussi presque toujours de l'oxyde de manganèse; et la coloration de ces verres en jaune ne pourrait-elle pas être attribuée à cet oxyde de manganèse? A l'appui de cette supposition, je vais citer ce qui m'est arrivé : lorsque Augustin Fresnel préluda, par de premiers appareils pour feux de ports, à ces phares puissants qui resplendissent sur nos côtes et que la navigation rencontre aujourd'hui sur tous les points du globe, il me demanda de lui fabriquer pour ses lentilles à échelons un verre plus blanc que celui des vitres ordinaires; j'employai une composition analogue à celle des glaces, savoir : 100 de sable blanc, 40 de carbonate de soude, 25 de carbonate de chaux (craie de Meudon), et je ne manquai pas d'y ajouter une petite dose de manganèse (environ 2 millièmes). Le verre parut satisfaisant; mais bientôt Fresnel me signala un fait qui se produisait dans les verres que je lui avais fournis : les prismes exposés dans les appareils prenaient une teinte jaune, et pour me prouver que c'était sous l'influence de la lumière, Fresnel brisa un prisme en deux, enferma l'un des fragments et exposa l'autre aux rayons du soleil; il m'envoya au bout de peu de temps, par M. Tabouret, conducteur des Ponts et Chaussées, qui doit se rappeler le fait, les deux fragments dont l'un n'avait pas changé de couleur, avait con-

servé sa teinte légèrement verdâtre, et dont l'autre était déjà d'une nuance jaune assez intense. Fresnel me faisait remarquer qu'il ne pourrait pas employer du verre fabriqué dans ces conditions. Il n'y avait alors que peu d'années que j'étais verrier, mais j'avais eu déjà occasion de remarquer certaines variations de couleurs auxquelles, sous l'influence d'un changement de température, était sujet le cristal dans le quel on avait ajouté de l'oxyde de manganèse. Je fis donc du verre composé avec les mêmes proportions de sable, de carbonate de soude et de carbonate de chaux, en supprimant seulement l'oxyde de manganèse; j'en envoyai quelques prismes à Fresnel, qui, après les avoir fait tailler et polir, les soumit à l'épreuve de l'insolation pendant le même temps que précédemment, et me dit que ce verre n'avait pas subi la moindre altération et le satisfaisait complétement. J'ai depuis toujours évité de mettre de l'oxyde de manganèse dans la composition destinée à faire du verre pour les phares et du crown pour l'optique. Je devais donc conclure que la coloration en jaune provenait du manganèse.

A cette observation, je vais en ajouter une autre qui s'applique à la citation que fait M. Pelouze d'expériences analogues faites par Faraday sur des verres contenant du manganèse, et que l'insolation colorait en violet. Ce fait semblerait contredire celui de la coloration en jaune par le manganèse, que j'avais observé dans les verres fabriqués pour Fresnel; mais j'ai tout lieu de croire que les verres que Faraday avait soumis à ses expériences étaient ou du cristal, c'est-à-dire un silicate de potasse et de plomb, ou, sinon du cristal, un verre ayant la potasse pour fondant; car tous les verres blancs que j'ai vu devenir violets par l'insolation étaient à base de potasse, tandis que les verres devenant jaunes étaient à base de soude.

Il existe d'anciennes glaces, et surtout d'anciennes vitres, qui ont une légère nuance violette; ces vitres sont

d'ancien *verre de Bohême*, non pas qu'elles viennent de ce pays, mais on appelait, il y a un demi-siècle, verre de Bohême, un verre de vitre fabriqué en Alsace et en Lorraine, plus blanc et plus épais que le verre à vitre ordinaire, et dans la composition duquel entrait du *salin* provenant des cendres de bois, et par conséquent de la potasse.

En soumettant à l'Académie ces obervations sur un Mémoire dont l'éminent auteur m'honore de sa bienveillance, j'ai principalement pour but d'appeler mes confrères en verrerie à faire connaître aussi les faits qu'ils auront pu observer, et dont M. Pelouze ne pourra manquer de faire jaillir de nouvelles lumières, dans l'intérêt de la science et de la pratique du verrier.

DES EFFETS DE LA TREMPE SUR LA COLORATION DE CERTAINS COMPOSÉS DE L'ORDRE DES VERRES;

PAR M. F.-P. LE ROUX.

1. Parmi les faits remarquables que contient en si grand nombre le Mémoire de M. Pelouze sur les verres, publié dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. X, p. 184, se trouve celui-ci : le verre au manganèse qui a subi la trempe présente une coloration rose comme celui qui a été exposé à l'insolation. Il est très-possible que dans l'un et l'autre cas la coloration dont il s'agit soit le résultat d'une réaction chimique s'opérant entre divers éléments contenus dans ce verre; mais il se pourrait aussi que ces effets fussent purement *physiques*, et à ce point de vue on trouvera peut-être quelque intérêt aux observations qui vont suivre, et dont il résulte que la trempe peut modifier très-considérablement les relations de certains corps avec la lumière. Les circonstances sont d'ailleurs telles,

qu'il me paraît difficile de voir dans les effets de trempe que je vais citer autre chose que des effets physiques.

Tous les faits dont il va être question sont relatifs à des borates.

2. *Borate de magnésie.* — Un équivalent de magnésie calcinée et un équivalent d'acide borique, fondus au creuset de platine dans un fourneau à vent alimenté avec le charbon métallique des cornues à gaz, donnent une matière parfaitement liquide, qui, coulée sur une plaque de fonte, fournit un verre presque incolore, très-léger, et remarquable par sa solidité. Mais si, au lieu de couler ce verre, on le laisse refroidir lentement dans le creuset, ou dans des moules quelconques, on y trouve une masse blanche, opaque, à cassure rayonnée, très-fine, tenant le milieu entre celle de la porcelaine et celle du marbre blanc.

Ainsi la magnésie possède dans son borate la même propension à la dévitrification que M. Pelouze a signalée dans les silicates triples formés par cette base conjointement avec la chaux et la soude.

3. *Borates d'oxydule de cuivre.* — En fondant ensemble 3 équivalents d'acide borique et 1 équivalent d'oxydule de cuivre, puis coulant sur une plaque de fonte, on obtient une masse dont l'intérieur est d'un rouge orangé, sauf une pellicule excessivement mince sur la surface extérieure, et une couche d'une épaisseur de $\frac{1}{2}$ millimètre environ à l'endroit où a eu lieu le contact entre la matière liquide et le métal. Cette couche offre l'aspect d'un véritable verre, d'une couleur brune excessivement foncée, tandis que la partie colorée en rouge orangé offre la cassure d'une matière dévitrifiée à grain excessivement ténu. La nuance devient de plus en plus vive à mesure qu'on s'éloigne des parties qui ont été le plus subitement refroidies.

Le biborate d'oxydule de cuivre présente des effets analogues, mais qui diffèrent des précédents en ce sens que les parties le plus subitement refroidies offrent à la cassure le

même aspect dévitrifié que les autres; seulement leur couleur est d'un jaune citron, tandis que les parties moins saisies sont d'un rouge orangé très-vif. Le passage de la première à la seconde de ces nuances se fait d'ailleurs par une dégradation insensible.

Cette propriété des borates d'oxydule de cuivre se retrouve dans les mélanges qu'on peut en faire avec d'autres borates métalliques, tels que ceux de plomb, de zinc, d'antimoine, etc.; les effets y deviennent même plus saillants en ce qu'on peut obtenir par leur coulée des masses entièrement vitreuses, qu'un recuit modéré fait changer de couleur.

C'est ainsi qu'un mélange de parties égales de triborate d'oxydule de cuivre, de biborate d'antimoine et de borate neutre de plomb, coulé sur une plaque de fonte, donne un verre d'un aspect noir, transparent seulement sous une excessivement faible épaisseur, et offrant alors la nuance d'un verre très-fortement enfumé. Mais si on chauffe cette matière jusque vers la température de son ramollissement, et qu'on la laisse refroidir lentement, elle prend une couleur d'un beau rouge d'ocre; elle est alors devenue opaque, mais sans être dévitrifiée.

A mon avis, les borates métalliques auxquels est mélangé le borate d'oxydule de cuivre n'interviennent que comme véhicule; comme leur conductibilité pour la chaleur est notable, les effets de la trempe se font sentir dans une épaisseur beaucoup plus grande que pour le borate de cuivre seul. Le borate d'antimoine est celui qui paraît agir le plus efficacement dans ce sens.

4. *Biborate d'étain*. — J'ai eu l'occasion de faire des mélanges de biborate d'étain et de borates de plomb dans lesquels le premier entrait pour environ un tiers. De semblables mélanges coulés sur la plaque de fonte donnent une sorte d'émail blanc qui par le recuit devient d'un noir plus ou moins foncé; ce changement de couleur peut même se

produire spontanément au bout de plusieurs mois, et en l'absence de toute lumière vive.

5. Je crois qu'on peut regarder tous ces phénomènes comme rentrant dans la classe de ceux que présentent le soufre, les acides phosphorique, borique, arsénieux, le sucre fondu et coulé, etc. Dans tous ces corps, la trempe aurait pour effet de continuer l'état isotrope qui caractérise la fusion; le corps trempé serait dans un état de *fusion solide*, si ces deux mots n'étaient pas contradictoires; on pourrait, je crois, désigner cet état par le mot de *parafusion*. Par un refroidissement lent ou recuit, les molécules ont le temps de se constituer en systèmes cristallins confus qui changent les propriétés du corps.

Tous les corps paraîtraient doués de propriétés de ce genre, mais à des degrés différents, de même que nous voyons des verres demander des recuits plus ou moins prolongés pour arriver à la dévitrification. Quant au temps, son action consiste peut-être simplement à laisser intervenir et agir certaines causes très-faibles et d'ailleurs inconnues, qui produiraient à de basses températures les mêmes changements moléculaires que nous voyons se produire plus rapidement à des températures élevées.

L'état vitreux, ou de parafusion, n'est sans doute qu'un état moléculaire plus ou moins instable; mais cet état ou celui de cristallisation, soit régulière, soit confuse, me semblent devoir être, dans la généralité des cas, considérés comme des états allotropiques.

Quant aux observations consignées dans cette Note, il me semble qu'elles sont bien de nature à faire ressortir l'influence de la constitution moléculaire des corps sur la couleur qu'ils présentent, et l'exemple le plus remarquable à ce point de vue est celui du biborate d'oxydule de cuivre, dans lequel on voit la teinte se modifier progressivement dans les diverses couches, suivant la rapidité du refroidissement auquel elles se sont trouvées soumises.

MÉMOIRE SUR LA DÉTENTE DE LA VAPEUR D'EAU SURCHAUFFÉE;

PAR MM. G.-A. HIRN ET A. CAZIN.

(Communiqué à l'Académie des Sciences le 31 décembre 1866.)

§ I. *Principe de la méthode expérimentale.*

On ne connaît pas la loi que suit une vapeur surchauffée lorsqu'elle change brusquement de volume sans perdre ni gagner de la chaleur, et lorsque, pendant ce changement, sa force élastique fait à chaque instant équilibre à la pression extérieure qu'elle supporte. Il est évident que la loi de la compression est la même que celle de la détente dans les mêmes circonstances, et, comme les phénomènes de détente nous ont paru plus faciles à observer, nous les avons soumis à un système nouveau d'expériences.

Voici le principe de notre méthode.

La vapeur renfermée dans un réservoir muni de glaces parallèles est portée à la température t_0 et à la pression p_0 supérieure à celle de l'atmosphère; on ouvre un large orifice par lequel sort rapidement un jet de vapeur. On peut imaginer une certaine surface séparant la vapeur en deux parties, dont l'une est complétement expulsée au dehors, et dont l'autre remplit exactement le réservoir à la fin de l'écoulement. La force élastique de cette dernière n'a pas cessé pendant l'écoulement de faire équilibre à la pression exercée extérieurement sur toute sa surface, de sorte que cette quantité de vapeur se trouve dans les conditions posées dans l'énoncé du problème. Soient à chaque instant v le volume de cette vapeur, p sa pression, qui est évidemment une fonction de v; V_0 son volume initial, V_1 son volume final, qui est égal à la capacité du réservoir. A la fin de l'écoulement, la pression est égale à celle de l'atmosphère, que nous désignerons par p_1, et il y a eu un tra-

vail produit qui a pour expression

$$M\int_{V_0}^{V_1} p\,dv,$$

M étant un facteur constant qui dépend des unités adoptées. Quant à la première partie de la vapeur, sa surface n'a pas été soumise à une pression constante en tous ses points, et la loi de sa détente peut ne pas être celle de l'autre partie. Cette vapeur est mêlée à l'atmosphère à la fin de l'écoulement, et nous ne nous en occuperons pas.

Revenons à la vapeur intérieure.

Pendant l'écoulement, sa température t est descendue de t_0 à t_1, et il est évident que la pression p est une fonction de t.

En effet, il résulte de l'idée que nous nous faisons de la température d'un corps, que l'état de ce corps est déterminé quand nous connaissons deux des trois quantités p, v, t; on a donc une certaine relation

$$f(p, v, t) = 0. \tag{1}$$

D'autre part, pendant la détente, il n'y a qu'une des deux quantités p, v qui puisse varier arbitrairement, et il existe une relation

$$\varphi(p, v) = 0, \tag{2}$$

qui représente la loi inconnue.

Si on élimine v entre ces deux équations, il reste une relation

$$\chi(p, t) = 0. \tag{3}$$

Notre méthode donne le moyen d'établir par l'expérience cette dernière relation.

Trois cas peuvent se présenter dans l'écoulement de la vapeur. La vapeur intérieure peut, à la fin de l'écoulement, 1° rester surchauffée, 2° atteindre exactement l'état de saturation, 3° être sursaturée. Dans le premier cas, la pres-

sion finale p_1 sera inférieure à la tension maxima relative à t_1 ; dans le second cas, elle sera égale à cette tension, mais la vapeur restera sèche ; dans le troisième cas, la pression p_1 sera encore égale à la tension maxima relative à t_1, mais une partie de la vapeur aura pris l'état liquide en formant un brouillard *visible à travers les glaces du réservoir.* Si on fait varier p_0, t_0 de manière que ce brouillard diminue graduellement, on arrivera à le faire disparaître, et on réalisera à cet instant la détente dans des conditions très-voisines de celles du second cas. Il suffira donc de connaître les valeurs de p_0, p_1 et t_0 qui conviennent à cet instant limite, pour que la température relative à la tension maxima p_1 donne avec une certaine approximation la valeur de t_1 ; on la trouvera dans les tables des tensions de la vapeur saturée. On verra dans la suite de ce Mémoire que l'approximation à laquelle on peut parvenir est satisfaisante.

En résumé, la vapeur, en se détendant jusqu'à une pression connue, nous révèle sa propre température, si elle commence à se troubler, et notre méthode consiste à observer dans quelles circonstances a lieu la limite de ce trouble.

Nous avons opéré sur l'eau, parce que c'est le liquide dont les propriétés ont été le mieux étudiées et qui présente les plus grandes facilités. Les expériences ont été faites au Logelbach (Haut-Rhin), dans l'usine Haussmann, Jordan, Hirn et Cie, où nous avons trouvé de précieuses ressources.

§ II. *Description de l'appareil.* (*Pl. V.*)

Le réservoir à glaces parallèles destiné à observer le brouillard est celui que l'un de nous a fait construire par M. Golaz pour une autre étude, et dont l'Association Scientifique de France a fait les frais. Nous ne décrirons que la partie de cet appareil qu'il faut connaître pour comprendre nos expériences.

Un cylindre de cuivre A (*fig.* 1, *Pl. V*), de 7^{lit},50 environ de capacité, est terminé à ses deux extrémités par des cols plus étroits B, B de 12 centimètres de longueur. Ces cols portent de larges bords annulaires, qui sont mastiqués au minium et boulonnés sur les parois verticales et parallèles d'une cuve en cuivre CC, dont la capacité est de 100 litres. Ces parois sont percées de trous suivant l'axe du cylindre A. Par chacun de ces trous passe un tube de cuivre qui s'enfonce dans le col B, et dont le fond est fermé par une plaque de verre D. Extérieurement, ce tube est porté par une plaque annulaire de cuivre, qui est mastiquée au minium et boulonnée sur la paroi de la cuve. Le cylindre A est ainsi fermé par les glaces D, et on peut aisément détacher ces glaces de l'appareil pour les nettoyer, si cela est nécessaire. Un tuyau de cuivre à robinet E sert à l'introduction de la vapeur; un second tuyau FF, portant un gros robinet G, sert à l'échappement : la section de l'orifice d'échappement est d'environ 6 centimètres carrés. La cuve est remplie d'huile, et de nombreux becs de gaz brûlant au-dessous échauffent le bain. Les glaces D se trouvent assez abritées pour prendre la température du bain, et on les soustrait complétement à l'action des corps environnants en fermant l'entrée des tubes avec d'autres glaces montées comme les oculaires de lunettes. Un couvercle de cuivre placé sur la cuve laisse passer les tuyaux E, F, deux thermomètres, dont l'un H a son réservoir plongé dans les couches supérieures de l'huile, et l'autre J dans les couches inférieures, enfin les tiges KK d'un agitateur. Un mur de briques LL enveloppe tout l'appareil et porte un second couvercle de tôle MM percé de trous qui correspondent à ceux du premier. Des ouvertures sont pratiquées dans le mur suivant l'axe du cylindre A, afin qu'on puisse voir ce qui se passe dans l'intérieur. Pour compléter la partie de notre appareil qui est destinée à observer le brouillard, on dispose un écran de papier blanc N dans la direction de

l'axe du cylindre. Quand cet écran est éclairé par le soleil, il suffit de le regarder à travers la vapeur pour pouvoir constater le plus léger brouillard; quand on manque de soleil, il faut remplacer l'écran par un miroir qui réfléchit la lumière des nuées.

Le générateur à vapeur est formé par un cylindre de cuivre OO de 180 litres environ de capacité, disposé sur un fourneau en maçonnerie, dans une pièce voisine de celle où se font les observations. Le couvercle de cette chaudière porte deux tuyaux : l'un P est mis en communication avec le tuyau E par un tuyau de cuivre que chauffe une rangée de becs de gaz QQ; l'autre R est mis en communication avec un manomètre à air libre S. On remplit d'eau tout l'espace compris entre le niveau du mercure T et la courbure U, et on fait couler un filet d'eau froide autour de la portion UV du tuyau pour maintenir le tuyau UVT toujours plein d'eau. La vapeur d'eau venue de la chaudière se condense en effet à la courbure U, et, comme le niveau ne peut s'élever au-dessus du coude, l'eau condensée retombe dans la chaudière. Par cette disposition très-simple, on peut mesurer exactement sur le manomètre la pression de la vapeur. Quand on a projeté horizontalement le niveau U sur l'échelle du manomètre, en X, on n'a qu'à retrancher de la différence observée TT' la valeur en mercure de la colonne d'eau XT.

Grâce à la grande dimension de notre chaudière, il nous a été facile d'avoir des pressions complétement constantes.

§ III. *Marche d'une expérience.*

Le bain d'huile étant porté à une certaine température t_0, et la chaudière à une température inférieure à t_0, ce qu'on reconnaît à la pression de la vapeur qui doit être inférieure à la tension maxima relative à t_0, on introduit lentement la vapeur dans le cylindre A, et on ouvre le robinet G. Au bout de quelque temps la vapeur

a chassé complétement l'air de l'appareil. Cette vapeur arrive bien sèche dans le cylindre, parce qu'elle a traversé le tuyau PE convenablement chauffé. On ferme alors le robinet G, et l'équilibre de pression s'établit dans tout l'appareil; on mesure la colonne de mercure du manomètre. Cela fait, on note la température du bain, on ferme le robinet E et on ouvre immédiatement le gros robinet G, en regardant l'écran N à travers les glaces. La détente a lieu brusquement, et la vapeur intérieure ne peut prendre une quantité notable de chaleur au bain d'huile pendant la très-courte durée de l'écoulement. Si la pression à laquelle on opère est assez grande, on observe un brouillard épais dans le cylindre A; c'est le meilleur point de départ de la série d'observations. Alors on retire le feu sous la chaudière; on maintient fixe la température du bain d'huile, et on abaisse graduellement la pression en laissant les robinets E, G ouverts pendant quelques instants. Quand la colonne de mercure TT' a baissé d'une petite quantité, on referme le robinet G et on laisse l'équilibre s'établir. On procède à une nouvelle observation analogue à la précédente; le brouillard est moins épais. On continue de la même manière, et, à mesure que la détente s'effectue à partir d'une moindre pression, le brouillard diminue; d'abord gris, il passe par une suite de teintes, arrive à une teinte rougeâtre et disparaît : on a dépassé la limite cherchée. On rallume un peu de feu sous la chaudière; la pression remonte, et on répète une série d'observations inverses de la précédente. A partir d'une certaine pression, le brouillard reparaît, et, quand la pression augmente graduellement, on le voit repasser par les teintes précédentes.

Ce brouillard a un caractère qu'il importe de signaler; c'est sa faible durée. Aux températures très-élevées, vers 250 degrés, les mastics du cylindre A produisent une légère fumée qui pourrait gêner l'observation, si elle ne se distinguait pas nettement de la vapeur d'eau condensée par

sa persistance et l'absence des teintes. En introduisant dans l'appareil un pinceau de rayons solaires, on voit que cette fumée est persistante et incolore, tandis que la plus légère trace d'eau condensée développe de beaux anneaux colorés de très-courte durée.

Voici comme exemple une de nos séries d'observations exécutée le 21 septembre dernier. Les observations ont été faites dans l'ordre indiqué sur le tableau. On fit d'abord décroître graduellement la pression; puis on la fit croître après que la vapeur eut cessé de la troubler; enfin, on la fit décroître de nouveau et on retrouva la limite dans les mêmes circonstances qu'auparavant.

PRESSION.	EFFET OBSERVÉ.	PRESSION.	EFFET OBSERVÉ.
atm 3,498	Teinte bleue.	atm 3,555	Teinte verte.
3,434	Teinte bleue suivie de violet.	3,632	Teinte bleue magnifique.
3,392	Teinte bleue plus pâle.	3,577	Id.
3,325	Teinte violette faible.	3,534	Teinte bleue.
3,310	Teinte rougeâtre faible.	3,519	Teinte bleue faible.
3,271	Léger brouillard.	3,480	Id.
3,231	Pas de condensation.	3,468	Id.
3,177	Id.	3,459	Id.
3,118	Id.	3,421	Id.
3,255	Léger brouillard.	3,380	Id.
3,392	Teinte grise.	3,317	Teinte violette.
3,480	Teinte bleue.	3,286	Léger brouillard.
3,511	Teinte grise.	3,244	Pas de condensation.

Dans cette série comprenant vingt-six observations, la température a varié de 1 degré environ au-dessus et au dessous de 219, et la hauteur barométrique était de $741^{mm},5$.

§ IV. *Discussion des expériences.*

Les températures ont été calculées d'après les indications des deux thermomètres de la manière suivante. Une cor-

rection a été faite pour la partie de la tige qui n'était pas plongée dans le bain d'huile. Puis on a comparé les deux thermomètres au thermomètre à air. On a ainsi obtenu les températures en degrés du thermomètre à air. Enfin, on a pris la moyenne des deux températures calculées pour chaque observation.

Les observations de chaque série ont été rangées par pression décroissante, et non dans l'ordre suivant lequel elles avaient été faites, afin qu'on pût évaluer plus aisément la pression limite à partir de laquelle la vapeur avait cessé de se condenser.

Considérons, par exemple, la série précédente. La vapeur ne s'est condensée que pour les pressions supérieures à $3^{atm},255$ en formant un brouillard de teinte variable suivant la quantité et la grosseur des gouttelettes d'eau précipitées; la température moyenne était alors 220 degrés, et le baromètre marquait $741^{mm},5$, hauteur qui est la tension maxima de la vapeur d'eau à $99^{o},3$. Dans cette observation, nous avons donc de la vapeur d'eau surchauffée pour laquelle $t_0 = 220$ degrés, $p_0 = 3^{atm},255$, et qui a atteint en se détendant la température $t_1 = 99^{o},3$ et la pression $p_1 = 0^{atm},975$. Elle était sursaturée dans ces circonstances. Au contraire, la vapeur d'eau pour laquelle $t_0 = 219^{o},4$ et $p_0 = 3^{atm},231$ s'est détendue jusqu'à $p_1 = 0^{atm},975$, et elle est restée surchauffée, c'est-à-dire $t_1 > 99^{o},3$. La valeur de p_0 qui aurait produit exactement $t_1 = 99^{o},3$ est donc comprise entre 3,255 et 3,231. En prenant ce dernier nombre, on commet une erreur moindre que $0^{atm},024$.

Nous avons obtenu de la même manière les résultats de neuf autres séries analogues à la précédente, et nous les avons inscrits dans les colonnes (1), (2), (3), (4) du tableau I. Toutes ces expériences ont été faites au mois de septembre 1866.

Tableau I.

(1) t_0	(2) p_0	(3) t_1	(4) p_1	(5) $t_0+\Delta t_0$	(6) $p_0+\Delta p_0$
o	atm	o	atm	o	atm
131,5	1,397	99,6	0,984	131,94	1,419
151,8	1,685	99,6	0,984	152,25	1,712
174	2,115	99,5	0,981	174,60	2,156
179	2,219	99,5	0,981	179,60	2,262
189,2	2,451	99,4	0,979	189,94	2,503
192,2	2,528	99,5	0,981	192,81	2,577
197,8	2,636	99,3	0,975	198,68	2,703
219,4	3,231	99,3	0,975	220,32	3,314
239	3,743	99,1	0,967	240,24	3,870
254,7	4,275	99,1	0,967	255,98	4,420

Pour comparer facilement ces résultats entre eux, il est utile de les ramener à une valeur commune de p_1, par exemple à 1 atmosphère. Pour y arriver, nous admettons comme approximative la formule

$$(4) \qquad \frac{p_0}{p_1} = \left(\frac{1+at_0}{1+at_1}\right)^n,$$

quand il s'agit de valeurs très-voisines les unes des autres pour les températures et les pressions extrêmes que l'on considère. Dans cette formule a est le coefficient de dilatation des gaz et n une quantité sensiblement constante, qui n'éprouve de changement notable que si l'on fait varier considérablement p_0, p_1, t_0, t_1. Nous montrerons dans la suite que cette supposition est légitime.

Posons

$$\frac{p_0+\Delta p_0}{p_1+\Delta p_1} = \frac{p_0}{p_1},$$

$$\frac{1+a(t_0+\Delta t_0)}{1+a(t_1+\Delta t_1)} = \frac{1+at_0}{1+at_1};$$

les valeurs réduites satisferont à la condition

$$\frac{p_0+\Delta p_0}{p_1+\Delta p_1} = \left[\frac{1+a(t_0+\Delta t_0)}{1+a(t_1+\Delta t_1)}\right]^n,$$

et nous pourrons les calculer sans avoir besoin de connaître n.

Dans ces formules, on fera

$$p_1 + \Delta p_1 = 1^{\text{atm}},$$
$$t_1 + \Delta t_1 = 100^\circ,$$

et on prendra les valeurs de p_0, p_1, t_0, t_1 dans le tableau précédent. Nous avons inscrit dans les colonnes (5) et (6) les nombres ainsi calculés pour $t = t_0 + \Delta t_0$, $p = p_0 + \Delta p_0$.

Les dix résultats de ce calcul sont rassemblés dans la *fig.* 2 aux points numérotés. On a pris pour abscisses les valeurs de $t - 100$, et pour ordonnées celles de $p - 1$. On voit que ces points sont très-voisins de la ligne *ab*, et que cette ligne représente assez exactement nos résultats.

Nous dirons bientôt comment cette ligne a été tracée. Pour faciliter la comparaison de cette courbe avec les points numérotés, nous donnons le tableau II, en nous bornant au chiffre des centièmes d'atmosphère.

Tableau II.

NUMÉRO du point.	t	p	ORDONNÉE de la courbe *ab*.	DIFFÉRENCE.
1	131°,9	1,42	1,42	0
2	152,3	1,71	1,75	+ 0,04
3	174,6	2,16	2,17	+ 0,01
4	179,6	2,26	2,27	+ 0,01
5	189,9	2,50	2,50	0
6	192,8	2,58	2,58	0
7	198,7	2,70	2,71	+ 0,01
8	220,3	3,31	3,27	— 0,04
9	240,2	3,87	3,86	— 0,01
10	256,0	4,42	4,40	— 0,02

§ V. *Solution théorique où l'on n'a pas égard au travail interne de la vapeur.*

Soient :

k, la chaleur spécifique de la vapeur d'eau à volume constant;

E, l'équivalent mécanique d'une calorie;

v, le volume de l'unité de poids de la vapeur, ou *volume spécifique*, à un instant quelconque de l'écoulement;

p, la pression de la vapeur à cet instant évaluée en atmosphères;

t, la température en degrés centigrades de la vapeur à l'instant considéré;

M, un facteur constant qui dépend des unités adoptées.

Pendant une détente infiniment petite, le volume de l'unité de poids de vapeur s'accroît de dv, et la température s'abaisse de dt. En admettant que le travail extérieur produit est équivalent à la chaleur sensible disparue, on a

$$(5) \qquad -\mathrm{E}k\,dt = \mathrm{M}p\,dv.$$

Si l'on suppose nul ou négligeable le travail interne effectué dans cette opération, on regarde la vapeur comme un gaz parfait, et on admet avec la même approximation les lois de Mariotte et de Gay-Lussac,

$$(6) \qquad \frac{pv}{1+at} = \mathrm{A},$$

A étant une constante qui est déterminée par les circonstances finales p_1, v_1, t_1.

Ces deux équations permettent de calculer la relation (3)

$$\chi(p, t) = 0.$$

Après avoir éliminé v entre les équations (5) et (6), on a l'équation

$$\left(\frac{\mathrm{E}k}{\mathrm{MA}a} + 1\right)\frac{a\,dt}{1+at} = \frac{dp}{p};$$

intégrant de t_0, p_0 à t_1, p_1 et posant

$$(7) \qquad \frac{\mathrm{E}k}{\mathrm{MA}a} + 1 = \mathrm{B},$$

on retrouve, comme on sait, la formule connue de Laplace et Poisson,

$$(8) \qquad \frac{p_0}{p_1} = \left(\frac{1 + at_0}{1 + at_1}\right)^{\mathrm{B}}.$$

Calculons B d'après les données ordinaires de la physique, nous prendrons

$$\mathrm{E} = 425^{\mathrm{km}},$$
$$a = 0,00367,$$
$$p_1 = 1^{\mathrm{atm}},$$
$$t_1 = 100^{\circ},$$
$$v_1 = \frac{1 + 0,00367 \times 100}{0,622 \times 1,29318} = 1^{\mathrm{mc}},6995,$$
$$\mathrm{M} = 10333.$$

Quant à la chaleur spécifique k, pour la connaître approximativement, il faut recourir à la théorie mécanique de la chaleur. On peut la déduire de la chaleur spécifique à pression constante C_p, qui seule est donnée par l'expérience, à l'aide de la relation

$$k = \mathrm{C}_p - \frac{ap_1v_1}{\mathrm{E}}.$$

D'après M. Regnault, $\mathrm{C}_p = 0,475$.

On a ainsi

$$k = 0,3234.$$

A l'aide des formules (6) et (7), on trouve en y portant ces valeurs

$$\mathrm{B} = 3,9153.$$

La solution du problème est donc

$$(9) \qquad \frac{p_0}{p_1} = \left(\frac{1 + at_0}{1 + at_1}\right)^{3,9153}.$$

Cette formule a servi à calculer les nombres de la colonne (1) du tableau III, et à tracer la courbe *ac* de la *fig.* 2. On voit qu'elle est beaucoup au-dessous de la ligne *ab* qui représente nos expériences.

On trouve dans la colonne (2) du même tableau les ordonnées de la ligne *ab*, et dans la colonne (3) les différences d'ordonnées des lignes *ab*, *ac* qui correspondent aux mêmes abscisses; ces différences croissent considérablement avec la température, et nous sommes obligés de rejeter complétement la solution que nous venons de calculer.

Tableau III.

t_0	p_0 (1)	p_0 (2)	(3) DIFFÉRENCES.
	atm	atm	
100	1	1	0
110	1,1092	1,1256	0,0164
125	1,2893	1,3237	0,0344
150	1,6367	1,7114	0,0747
175	2,0495	2,1801	0,1306
200	2,5352	2,7404	0,2052
225	3,1019	3,4042	0,3023
250	3,7578	4,1836	0,4258
275	4,5118	5,0917	0,5799

A cause de l'incertitude qui règne sur les quantités qui entrent dans le calcul de B, il faut chercher si la formule (8) ne peut représenter nos expériences, quand on aura donné à B une valeur convenable. Or, en calculant la valeur de B d'après cette formule, après avoir substitué à p_0, t_0 les valeurs observées, on trouve des nombres qui décroissent quand t_0, p_0 augmentent.

Prenons, par exemple, sur la courbe *ab*, qui représente nos expériences avec une approximation suffisante, les valeurs de p_0 correspondant à $t_0 = 110$, 175 et 250 degrés; nous obtenons B $= 4,47$, $4,25$ et $4,23$.

La formule (8) ne peut donc convenir, même comme formule empirique, dans toute l'étendue de nos expériences ; mais la variation de B est assez faible pour justifier le mode de correction dont nous avons fait usage dans le § IV.

§ VI. *Solution théorique dans laquelle on tient compte du travail interne.*

Admettons que le kilogramme de vapeur, en éprouvant une détente infiniment petite, produise non-seulement le travail externe $Mpdv$, mais encore une certaine quantité de travail interne. Nous pouvons imaginer une certaine fonction R de v, telle que $MRdv$ soit la mesure de ce travail interne. La quantité R est une quantité variable de même espèce que p et que nous appelons *pression interne*. Par suite, l'équation (5) est remplacée par l'équation

$$(10) \qquad - EKdt = M(p + R)dv.$$

Ici K représente la chaleur spécifique vraie de l'eau, celle qui est exclusivement employée à l'élévation de la température ; elle diffère de la chaleur spécifique apparente de toute la chaleur employée au travail externe ou interne. Ainsi elle n'est pas égale à la chaleur spécifique à volume constant, que nous avons désignée par k précédemment, s'il y a un travail interne effectué dans l'échauffement à volume constant.

Maintenant nous prendrons, au lieu de l'équation (6), qui exprime les lois de Gay-Lussac et de Mariotte, une formule plus générale qui se déduit des principes fondamentaux de la thermodynamique (Hirn, *Exposition analytique et expérimentale de la théorie mécanique de la chaleur*).

Soit ψ un volume constant pour chaque substance, quel que soit son état, qui représente le volume réel de la matière contenue dans le volume apparent v.

Posons

$$T = \frac{1}{a} + t,$$

quantité qu'on appelle la température absolue du corps. Cette formule est

$$(11) \qquad \frac{(p + R)(v - \psi)}{T} = A',$$

A' étant une constante déterminée par les circonstances finales.

En remarquant que $dt = dT$, on peut traiter les équations (10) et (11) comme les équations (5) et (6), c'est-à-dire éliminer v, intégrer entre les limites p_0, R_0, T_0 et p_1, R_1, T_1, et l'on trouve une formule analogue à la formule (8), à savoir

$$(12) \qquad \frac{p_0 + R_0}{p_1 + R_1} = \left(\frac{T_0}{T_1}\right)^{B'},$$

avec

$$(13) \qquad \frac{EK}{MA'} + 1 = B',$$

valeur constante.

L'exposant B' n'a pas la même valeur que l'exposant B de la formule (8). On a, en effet,

$$B = 1 + \frac{Ek(1 + at_1)}{Map_1v_1},$$

$$B' = 1 + \frac{EK(1 + at_1)}{Ma(p_1 + R_1)(v_1 - \psi)}.$$

La formule (12) fait comprendre comment l'exposant B de la formule (8) est une quantité variable. Car le premier membre de l'équation (12) est une fonction des variables p_0 et R_0, et si on veut la résoudre par rapport à $\frac{p_0}{p_1}$, on obtiendra une fonction de T_0, R_0. Le second membre de l'équation (8) ne peut donc représenter une telle fonction, que si l'exposant B est une fonction de R_0.

Si nous connaissions la relation

$$\chi(R, T) = 0,$$

nous pourrions nous servir de la formule (12) pour calculer les valeurs de p_0 qui correspondent à T_0, et les comparer aux résultats de nos expériences. Malheureusement cette relation n'est pas connue, et nous sommes obligés d'user d'un détour pour atteindre ce but.

Posons $u = v - \psi$, dans les équations (10) et (11) et éliminons $p + R$, nous aurons après l'intégration

$$(14) \qquad \frac{T_0}{T_1} = \left(\frac{u_1}{u_0}\right)^{\frac{MA'}{EK}}.$$

Si nous avons ensuite une relation entre p, T, u, nous pourrons éliminer u et obtenir la relation cherchée :

$$\chi(p, T) = 0.$$

L'expérience directe nous donne les valeurs de v pour diverses valeurs de T et p, et s'il existe une incertitude sur ψ, cette quantité est tellement petite devant v, quand il s'agit de nos expériences, qu'on peut ne pas s'en préoccuper. Nous aurons une approximation suffisante en prenant pour l'eau $\psi = 0^{m^3},001$, toutes les fois qu'il s'agira de sa vapeur à des pressions et des températures peu élevées.

On trouvera dans l'*Exposition analytique et expérimentale de la théorie mécanique de la chaleur* (G.-A. Hirn, p. 202) les résultats d'expériences faites sur le poids spécifique de la vapeur d'eau surchauffée jusqu'à 5 atmosphères et 246 degrés, et par conséquent dans les limites de nos expériences actuelles. Ils satisfont à la formule (p. 201 du même ouvrage)

$$(15) \quad \begin{cases} p^{\text{atm}} = 0,00472268\,\dfrac{T}{u} \\ \qquad - 0,09246546\,(1 + 0,35348563\,\sqrt{u})\,\dfrac{1}{u^{\frac{3}{2}}}. \end{cases}$$

Nous combinerons cette équation avec l'équation (14) et la question sera résolue.

La formule (15) peut être regardée comme une formule empirique applicable dans les limites de nos expériences. Néanmoins, comme sa forme a une origine rationnelle, nous en donnons une démonstration en note (1). L'élimination de u entre les équations (14) et (15) ne donne pas

---

(1) On tire de l'équation (11)

$$p = A' \frac{T}{u} - R,$$

nous n'avons donc qu'à exprimer R en fonction de u. Cette quantité ne dépend que des positions relatives des molécules de la vapeur, de sorte qu'on peut la regarder comme une fonction de u seul. Dès lors la relation cherchée sera la même que dans le cas où la vapeur se détend sans travail extérieur, comme cela a lieu lorsqu'elle passe du réservoir qui la contenait dans un autre réservoir vide; on a pour une détente infiniment petite, à partir de l'instant où les variables ont pour valeurs p, R, T, u,

$$- EK\, dT = R\, du,$$

$$p + R = \frac{(p_0 + R_0) u_0}{T_0} \cdot \frac{T}{u} = A' \cdot \frac{T}{u},$$

$$\frac{p}{p_0} = \frac{u_0}{u}.$$

Cette dernière relation se trouve établie dans l'*Exposition analytique et expérimentale*, livre III, chap. III.

On n'a plus qu'à éliminer T et p entre ces trois équations. Des deux dernières on tire

$$p_0 u_0 + R u = A' T,$$

d'où, en différentiant,

$$R\, du + u\, dR = A'\, dT.$$

Cette équation combinée avec la première donne

$$\frac{du}{u}\left(1 + \frac{A'}{EK}\right) = - \frac{dR}{R},$$

et en intégrant on a

$$\left(\frac{u}{u_0}\right)^{1 + \frac{A'}{EK}} = \frac{R_0}{R},$$

ou bien

$$R = N u^{\gamma}.$$

Donc

$$p = A' \frac{T}{u} - N u^{\gamma},$$

équation qui est *de la même espèce* que l'équation (15).

une formule d'une application numérique facile : nous avons préféré employer ces deux équations simultanément de la manière suivante.

Pour déterminer l'exposant $\frac{MA'}{EK}$, nous portons les valeurs observées de p_0, T_0 dans la formule (15), et nous en tirons u_0 par tâtonnements. Portant ensuite dans la formule (14) les valeurs de T_0, u_0 et prenant

$$T_1 = 100 + 272,85,$$
$$u_1 = 1,6450,$$

nombre auquel conduisent les formules connues de la théorie mécanique de la chaleur, nous calculons l'exposant cherché. Nous avons ainsi trouvé

$$\text{(16)} \qquad \frac{MA'}{EK} = 0,31.$$

Dès lors, il est très-aisé de calculer p_0 pour des valeurs données de T_0 : il suffit de calculer u_0 par la formule (14), de porter le nombre trouvé dans la formule (15) et de calculer p_0 à l'aide de cette dernière.

Les nombres inscrits dans la colonne (2) du tableau III sont les résultats de ce calcul. Ils ont servi à tracer la ligne *ab* de la *fig.* 2, et ils sont aussi conformes que possible à nos expériences. Ainsi se trouve démontrée la justesse des formules (14) et (15), et par conséquent celle des équations (10) et (11) qui résolvent complétement la question.

§ VII. *Détermination de la pression interne dans la vapeur d'eau surchauffée.*

Nos expériences autorisant l'emploi des formules (12), (13) et (16), nous pouvons faire usage de cette dernière en y remplaçant A' par sa valeur déduite de la formule (11), ce qui nous donne

$$\text{(17)} \qquad \frac{M(p_1 + R_1)(v_1 - \psi)}{EKT_1} = 0,31.$$

Nous pouvons maintenant calculer R_1 à 100 degrés pour la vapeur d'eau saturée. Posons :

$E = 425,$
$K = 0,4$ (Hirn, *Exp. anal.*, etc., p. 320).
$T_1 = 372,85,$
$v_1 - \psi = 1,645,$
$p_1 = 1^{atm},$
$M = 10333,$

nous trouvons

$$R_1 = 0^{atm},156.$$

L'incertitude qui règne sur E, K, $v_1 - \psi$ nous empêche d'adopter ce nombre comme exact. On peut voir, dans l'*Exposition analytique et expérimentale*, que les diverses méthodes qui servent à la détermination de R_1 donnent des nombres différents par une raison analogue. Le nombre $R_1 = 0^{atm},064$ a été donné comme le plus probable dans cet ouvrage. Mais si nos expériences ne décident pas la question, elles prouvent très-bien l'existence de la variable R, et si R_1 était connu exactement, elles nous donneraient des valeurs exactes de R_0.

En effet, des formules (12), (13) et (16) on déduit

$$\frac{p_0 + R_0}{p_1 + R_1} = \left(\frac{T_0}{T_1}\right)^{4,2258},$$

équation d'où l'on tirera R_0.

Nous donnons dans le tableau IV les valeurs du rapport $\frac{p_0 + R_0}{p_1 + R_1}$ qui est indépendant du nombre adopté pour R_1. Quant aux autres quantités $p_0 + R_0$, R_0, $\frac{R_0}{p_0}$, elles sont soumises à la même incertitude que R_1 ; mais nous voyons clairement comment elles varient avec T_0.

Nous avons tracé sur la *fig.* 2 la ligne *ed* qui représente $p_0 + R_0$, afin de faciliter les comparaisons.

Tableau IV.

t_0	$\frac{p_0+R_0}{p_1+R_1}$	p_0+R_0	p_0	R_0	$\frac{R_0}{p_0}$
o	atm	atm	atm	atm	atm
100	1	1,1560	1	0,1560	0,1560
110	1,1183	1,2928	1,1256	0,1672	0,1485
125	1,3156	1,5208	1,3237	0,1971	0,1488
150	1,7019	1,9675	1,7114	0,2561	0,1497
175	2,1695	2,5080	2,1801	0,3279	0,1504
200	2,7293	3,1551	2,7404	0,4147	0,1513
225	3,3932	3,9226	3,4042	0,5184	0,1523
250	4,1738	4,8249	4,1836	0,6413	0,1532
275	5,0843	5,8777	5,0917	0,7860	0,1543

$\frac{R_0}{p_0}$ présente un minimum entre 100 et 125 degrés; la pression interne s'élève dans nos expériences à $\frac{1}{7}$ de la pression externe, de sorte qu'elle est loin d'être négligeable. La dernière colonne du tableau montre qu'il ne suffit pas d'élever la température de la vapeur surchauffée pour la rapprocher de l'état gazeux, c'est-à-dire de l'état dans lequel la pression interne est négligeable; il faut en même temps que la pression externe soit inférieure à une certaine limite qui dépend de la température.

§ VIII. *Conclusions.*

Lorsque la vapeur d'eau surchauffée se détend en produisant un travail mécanique externe, que sa force élastique est à chaque instant égale à la résistance qu'elle surmonte, et qu'elle ne peut ni perdre ni gagner de la chaleur pendant cette opération par rayonnement ou conductibilité, la relation qui existe entre deux des trois variables, pression, température, volume, ne peut être exprimée à l'aide des lois de Mariotte et de Gay-Lussac, et de l'équivalence de la chaleur disparue au travail externe produit.

Cette relation s'obtient, au contraire, d'une manière très-satisfaisante, quand on admet que de la chaleur est consommée non-seulement par le travail externe, mais encore par un travail interne, qui consiste dans l'écartement et le changement de position des molécules de la vapeur. Il suffit de joindre à l'équation qui exprime l'équivalence de la chaleur disparue et du travail total produit, une autre équation qui présente une forme analogue à celle de Mariotte et de Gay-Lussac, quoique son origine soit bien différente, et qu'elle constitue un théorème qui est applicable à tous les corps et qu'on démontre rationnellement en partant des principes de la théorie mécanique de la chaleur (Hirn, *Exposition analytique et expérimentale,* 1865). En remplaçant dans la formule de Mariotte et Gay-Lussac la pression externe par la somme de cette quantité et d'une autre, qu'on appelle *pression interne*, et le volume apparent par l'excès de ce volume sur un nombre constant pour la même substance, qui représente le volume réel de la matière du corps, on a la seconde équation du problème.

Nos expériences prouvent l'existence du travail interne dans la vapeur d'eau; elles permettent de donner des valeurs approximatives de la pression interne dans les conditions où nous avons opéré.

Nous aurions pu calculer les travaux externes et internes produits dans nos expériences; mais nous regardons les nombres qu'elles nous ont donnés comme provisoires, et il nous paraît convenable d'ajourner d'autres considérations, telles que la relation de la pression interne avec la pression externe et avec la température, et encore l'application de nos formules à la détente dans la machine à vapeur surchauffée (1). Nous voulons seulement, dans ce Mémoire,

(1) La vapeur d'eau est introduite dans le cylindre à la température t_0 et sous la pression p_0; elle doit se détendre jusqu'à ce qu'elle ait atteint la température t_1 et une pression égale à la tension maxima p_1, relative à la

faire connaître une nouvelle méthode expérimentale, et donner une nouvelle preuve de la légitimité des formules auxquelles conduit la théorie mécanique de la chaleur. Lorsque les méthodes expérimentales auront été suffisamment multipliées, il sera aisé de voir celles qui comportent la plus grande précision, et qui peuvent fournir les nombres fondamentaux nécessaires à l'achèvement de la théorie.

---

température t_1, de sorte qu'il n'y ait pas de condensation; calculer la fraction de la course du piston $\frac{1}{n}$, où la détente doit commencer.

On peut se donner arbitrairement t_1, p_1 et t_0, et nos formules feront connaître p_0.

Pour cela, on cherchera u_1 dans la table de M. Hirn (*Exposition analytique et expérimentale*, 1865) ou dans celle de M. Zeuner, qui est plus étendue (*les Mondes*, t. III, p. 650); et on tirera u_0 de la formule

$$\frac{272,85 + t_0}{272,85 + t_1} = \left(\frac{u_1}{u_0}\right)^{0,31}.$$

Portant u_0 et t_0 dans la formule (15), on calculera p_0.

La fraction cherchée sera

$$\frac{u_0 + \psi}{u_1 + \psi} = \frac{v_0}{v_1} = \frac{1}{n}.$$

Exemple numérique. Soient :

$$p_1 = 1^{\text{atm}},$$
$$t_1 = 100^\circ,$$
$$t_0 = 275^\circ,$$

nous avons trouvé

$$p_0 = 5^{\text{atm}},0917;$$

on a d'ailleurs

$$v_1 = 1^{\text{mc}},646,$$
$$v_0 = 0^{\text{mc}},476,$$

d'où

$$\frac{1}{n} = 0,28.$$

Ainsi, d'après nos expériences, la vapeur d'eau surchauffée à 275 degrés et 5 atmosphères ne doit être introduite dans le cylindre que jusqu'à 0,28 de la course du piston.

SUR QUELQUES FLUOSELS DE L'ANTIMOINE ET DE L'ARSENIC;

Par M. C. MARIGNAC (1).

Mes recherches sur les fluorures de niobium et de tantale m'ayant conduit à admettre que ces composés renferment 5 atomes de fluor, il m'a paru intéressant d'étudier les combinaisons analogues que doivent pouvoir former l'antimoine et l'arsenic. J'avais espéré rencontrer dans ces combinaisons des relations d'isomorphisme qui auraient apporté un nouvel appui à la théorie que j'ai exposée sur la constitution des composés niobiques et tantaliques.

Cet espoir ne s'est pas réalisé. Je n'ai rencontré dans l'étude de ces sels aucun cas d'isomorphisme avec les fluoniobates ou les fluotantalates. La question, toutefois, ne me paraît pas résolue d'une manière certaine; en effet, les fluantimoniates et les fluarséniates cristallisent mal, à cause de leur grande solubilité, en sorte qu'après un grand nombre d'essais, restés en grande partie sans résultats, je n'ai pu obtenir qu'un nombre de sels cristallisés trop restreint pour pouvoir généraliser la conclusion tirée de l'absence d'isomorphisme avec les combinaisons correspondantes du niobium et du tantale. D'ailleurs, il faut bien reconnaître que les propriétés de ces deux derniers éléments les éloignent considérablement de l'antimoine et de l'arsenic, en sorte que, malgré l'analogie de constitution atomique de leurs principales combinaisons, l'isomorphisme de ces combinaisons pouvait être considéré comme possible, mais n'offrait peut-être pas une grande probabilité. On pourrait citer bien des exemples de combinaisons dont l'analogie de composition n'est pas mise en doute, et dans lesquelles cependant les relations d'isomorphisme

(1) *Archives des sciences de la Bibliothèque universelle*, t. XXVIII (janvier 1867).

ne paraissent pas exister, ou du moins ne se sont pas manifestées. Ainsi, je ne crois pas qu'on les ait observées entre les arséniates et les antimoniates.

Malgré le résultat, négatif à ce point de vue, de ces recherches, je pense qu'il ne sera pas sans intérêt de les rapporter ici pour établir l'existence et la constitution de ces deux classes de composés qui n'avaient pas encore été étudiés.

FLUANTIMONIATES.

Berzélius, dans son *Traité de Chimie*, admet l'existence de trois fluorures d'antimoine, correspondant aux trois composés oxygénés de ce métal; mais il se borne à annoncer qu'ils sont solubles dans l'eau et susceptibles de se combiner avec les fluorures basiques. Il ne paraît point avoir fait une étude spéciale de ces combinaisons.

Un seul chimiste, à ma connaissance, s'en est occupé. M. Flückiger a publié (1), sur les fluosels de l'antimoine, un Mémoire dans lequel il donne une description très-complète du fluorure antimonieux et de ses combinaisons avec les fluorures basiques. Je n'ai qu'un reproche à lui faire, à propos de cet intéressant travail, c'est d'avoir donné à ces combinaisons le nom de *fluorantimoniates*, nom évidemment impropre et donnant une fausse idée de leur composition, et qui doit être remplacé par celui de *fluorantimonites* ou *fluantimonites*.

M. Flückiger s'est cru autorisé à leur donner ce nom, parce que, suivant lui, et contrairement à l'assertion de Berzélius, le fluorure antimonique n'existe ni à l'état libre, ni à l'état de combinaison avec les fluorures basiques. Il a essayé de traiter par l'acide fluorhydrique, soit l'acide antimonique seul, soit cet acide en présence de la potasse, et il assure que dans ces circonstances il ne s'est point

(1) Thèse, *Heidelberg*, 1852. Par extrait, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXIV, p. 248.

dissous. J'ai obtenu des résultats bien différents. L'acide antimonique hydraté, et les antimoniates de potasse ou de soude, se dissolvent sans difficulté par l'acide fluorhydrique et donnent ainsi naissance au fluorure antimonique et aux véritables fluantimoniates.

D'où peut provenir l'erreur dans laquelle est tombé ce savant? Peut-être pourrait-on l'expliquer en supposant qu'il s'est borné à rechercher la présence de l'antimoine dans la dissolution, en y faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré, et que, de l'absence de précipité, il a conclu à celle de ce métal. Or, c'est une propriété curieuse des fluantimoniates et du fluorure antimonique, de résister presque complétement à l'action de ce réactif si caractéristique pour les autres combinaisons de l'antimoine. Au bout de vingt-quatre heures, leur dissolution saturée d'hydrogène sulfuré n'offre encore aucun trouble. Ce n'est qu'après le second jour qu'un léger précipité commence à se manifester, et il ne s'accroît que fort lentement.

Je n'ai pas réussi à obtenir le fluorure antimonique cristallisé. Sa dissolution devient sirupeuse, puis gommeuse, par la concentration dans le vide; concentrée par la chaleur, elle se décompose en laissant séparer un dépôt blanc, insoluble, qui est sans doute un oxyfluorure.

Si l'on ajoute de l'ammoniaque, de la potasse ou de la soude à la dissolution acide de ce fluorure, on peut obtenir par l'évaporation de ces dissolutions, mais seulement lorsqu'elles ont atteint un grand degré de concentration, des fluorures doubles cristallisés. Il est assez rare d'en obtenir des cristaux bien déterminés.

Les fluantimoniates sont très-solubles, presque tous même plus ou moins déliquescents, dès que l'air n'est pas très-sec. Leur dissolution n'est troublée, ni par les acides, ni par l'hydrogène sulfuré, ni par les alcalis caustiques ou carbonatés, du moins au premier moment. En présence des carbonates alcalins, le précipité se produit au bout de quelque temps, et rapidement si l'on porte à l'ébullition.

A l'état cristallisé, ils peuvent se conserver sans décomposition; mais leur dissolution exhale l'odeur de l'acide fluorhydrique. Par des dissolutions et évaporations répétées, plusieurs d'entre eux passent à l'état de fluoxyantimoniates.

Je n'ai étudié que les fluantimoniates alcalins. J'ai bien essayé de préparer ceux de zinc et de cuivre, mais ils sont tellement solubles, que je n'ai pu obtenir, par la concentration de leur dissolution, qu'un sirop épais qui se prend ensuite en une masse cristalline visqueuse comme du miel concrété.

Voici la méthode que j'ai suivie pour l'analyse de ces sels :

L'eau, lorsqu'ils en renferment, est déterminée par la calcination avec de l'oxyde de plomb en excès.

Pour doser l'antimoine et le métal alcalin, on décompose le fluosel en le chauffant avec de l'acide sulfurique en excès, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide fluorhydrique. Je me suis assuré qu'il ne se volatilise point de fluorure d'antimoine. Le résidu est délayé dans l'eau, qui forme une dissolution laiteuse que l'on traite par l'hydrogène sulfuré. Il faut laisser digérer longtemps avec ce réactif, puis laisser l'excès se dégager à une douce chaleur avant que de filtrer. On détermine ensuite par les méthodes connues l'antimoine contenu dans le sulfure précipité, et le sulfate alcalin demeuré dans la dissolution en l'évaporant à siccité et calcinant.

Un dosage, au moins approximatif, du fluor est nécessaire dans la plupart de ces sels, pour distinguer les fluantimoniates et les fluoxyantimoniates. Après divers essais infructueux, je me suis arrêté à la méthode suivante, qui ne donne cependant pas encore, je dois l'avouer, des résultats parfaitement satisfaisants. Pour 1 gramme de fluosel à analyser, je prends 2 grammes de carbonate de chaux pur que je transforme en chaux vive par calcination, et que je fais dissoudre dans l'eau par un courant d'hydrogène sul-

furé. La dissolution filtrée de ce sulfhydrate de sulfure de calcium est versée dans la dissolution du fluantimoniate, puis j'ajoute la dissolution de 1 gramme de carbonate de potasse pur. Le précipité ainsi formé de fluorure de calcium et de carbonate de chaux se réunit facilement, surtout si on le laisse digérer quelques heures à chaud, dans un ballon fermé pour éviter l'oxydation du sulfoantimoniate alcalin qui demeure dissous. On peut ensuite le recueillir sur un filtre et le laver complétement. On traite ensuite ce précipité comme l'indique H. Rose dans son *Traité d'analyse chimique*, pour déterminer le poids du fluorure de calcium. La liqueur filtrée peut être précipitée par un acide et servir ainsi à un nouveau dosage de l'antimoine.

Fluantimoniate monopotassique.

Ce sel s'obtient en dissolvant par l'acide fluorhydrique l'antimoniate de potasse gommeux, et concentrant la dissolution. Il se présente sous la forme de lames rhomboïdales très-minces, dont il m'a été impossible de déterminer la forme. Il est très-soluble, mais non déliquescent.

Il ne perd qu'une trace d'eau hygrométrique par la calcination avec l'oxyde de plomb. Sa composition correspond à la formule :

$$SbF^5, KF.$$

		Calculé.	Trouvé.
Sb..........	122	44,36	44,32
K...........	39	14,18	14,43
6F..........	114	41,46	40,83
	275	100,00	

Si l'on ajoute à la dissolution de ce sel un excès de fluorure de potassium, on obtient par cristallisation le sel suivant :

Fluantimoniate bipotassique.

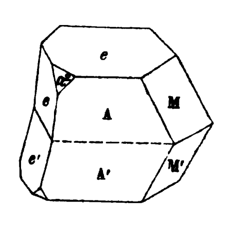
Ce sel forme de beaux cristaux, très-éclatants et se con-

servant bien, à moins que l'air ne soit fort humide. Ils dérivent d'un prisme rhomboïdal oblique MM, largement tronqué sur les arêtes antérieures et postérieures par les faces A, et terminé par le biseau *ee*. On rencontre rarement de petites facettes *m*, μ, a^2 et α^2 (*fig.* 1). Quelquefois, ils sont mâclés parallèlement à la face A (*fig.* 2). Souvent aussi, ils le sont suivant une face *e* (*fig.* 3).

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.



	Angles calculés.		Angles observés.
M — M =	58° 0′	*	58° 0′
M : A =	119. 0		119. 0
e $\wedge$ *e* =	83.16	*	83.16
A : *m* =	113 21		113. 0
A : *e* =	91. 0	*	91. 0
A : μ =	68.21		68. 0
A : a^2 =	141.52		141.40
A : α^2 =	39 18		39. 0
m — *m* =	93.20		92.50
μ — μ =	91.59		»
M : *m* =	142.25		142.30
M : μ =	141.52		»
M : *e* =	131.28		131.40
M : *e′* =	130.11		130. 0
a^2 : *e* =	115. 4		115.50
M : a^2 =	112.55		112.30
a^2 : *m* =	133.44		133.30
Angle plan de la base. .			57.59
Inclinaison (P : A)			90.44

Il fond vers 90 degrés dans son eau de cristallisation, puis se dessèche en la perdant avec dégagement d'acide fluorhydrique. Le produit ne se redissout plus complétement dans l'eau, mais laisse un résidu gommeux, comme l'antimoniate de potasse, mais retenant du fluor.

Son analyse conduit à la formule

$$SbF^5, 2KF + 2H^2O.$$

		Calculé.	Trouvé.		
Sb........	122	33,06	32,95	33,04	33,42
2K.......	78	21,14	21,07	20,71	»
7F.........	133	36,04	34,00	»	»
$2H^2O$......	36	9,76	10,30	10,00	»
	369	100,00			

Fluoxyantimoniate monosodique.

Ce sel a été obtenu en ajoutant du carbonate de soude à une dissolution de fluorure antimonique renfermant un excès d'acide fluorhydrique. Par la concentration de la liqueur, il se sépare en cristaux assez petits. Ce sont des prismes hexagonaux, terminés tantôt par un rhomboèdre très-aigu, tantôt par une pyramide à six pans. Mais il est trop déliquescent pour que j'aie pu en déterminer les angles.

Il est extrêmement soluble dans l'eau, et cristallise de nouveau sans altération.

Sa composition est exprimée par la formule

$$SbOF^3, NaF + H^2O.$$

		Calculé.	Trouvé.
Sb..........	122	47,84	47,29
Na..........	23	9,02	9,07
O..........	16	6,28	»
4F..........	76	29,80	30,42
H^2O........	18	7,06	7,00
	255	100,00	

Fluantimoniate monosodique.

On l'obtient en dissolvant le sel précédent dans l'acide fluorhydrique. Il se dépose par l'évaporation de sa dissolution en cristaux d'apparence cubique, mais jouissant de la double réfraction. Les angles diffèrent à peine de 90 degrès, mais n'ont pu être déterminés exactement, toutes les faces donnant des images multiples. D'ailleurs, ils sont assez déliquescents.

Par la fusion avec de l'oxyde de plomb, il a toujours subi une perte de 1,5 à 2,5 pour 100. Cette perte, n'atteignant pas la proportion qu'exigerait 1 équivalent d'eau, est probablement due à de l'eau hygrométrique. Dans cette supposition, l'analyse de ce sel conduit à la formule

$$SbF^5, NaF.$$

		Calculé.	Trouvé.	
Sb.......	122	47,10	46,81	47,85
Na.......	23	8,88	9,36	»
6F	114	44,02	41,26	»
	259	100,00		

Lorsque les cristaux de ce sel sont bien secs, ils se conservent sans altération; mais lorsqu'ils restent exposés à l'air humide, ils tombent en déliquescence, dégagent de l'acide fluorhydrique et reproduisent, par concentration, le fluoxyantimoniate précédent.

Fluantimoniate monoammonique.

Il forme de petits cristaux aciculaires, un peu déliquescents. J'ai cependant pu reconnaître leur forme, qui est celle d'un prisme hexagonal terminé par un rhomboèdre d'environ 96 degrés.

Pour l'analyse de ce sel, j'ai déterminé l'antimoine à l'état d'acide antimonieux, en le décomposant par l'acide

sulfurique et calcinant le produit. Le fluor a été dosé par la méthode indiquée plus haut. Enfin, j'ai déterminé la perte qu'il subit par la calcination avec la chaux vive. Cette perte (11 pour 100) correspondant assez exactement au poids de l'ammoniaque indiqué par la formule, on peut admettre que ce sel ne renferme pas d'eau et que sa composition est exprimée par la formule

$$SbF^5, AzH^4F.$$

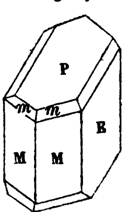
		Calculé.	Trouvé.
Sb..........	122	48,03	48,80
AzH^4........	18	7,09	7,61
6F..........	114	44,88	43,62
	254	100,00	

En ajoutant à la dissolution de ce sel un excès de fluorure ammonique, on obtient par l'évaporation des cristaux du sel suivant :

Fluantimoniate biammonique.

Il cristallise en lames rectangulaires, dérivant d'un prisme rhomboïdal droit, largement tronqué sur les arêtes latérales par les faces E (*fig.* 4). La plupart des cristaux

Fig. 4.



ne présentent, outre cette large face, que le prisme MM et la base P. On observe cependant quelquefois de petites faces *m*, et des facettes très-minces entre P et E qui n'ont pu être déterminées. Les cristaux sont un peu déliquescents comme ceux du sel précédent.

	Angles calculés.		Angles observés.
M — M =	91° 0′	*	91° 0′
E : M =	134.30		134.25
M : *m* =	148.25	*	148.25
M : P =	90. 0		90. 0
m — *m* =	106.41		107.10
E : *m* =	126.40		126.30
m ⌣ *m* =	105.10		105.20
P : E =	90. 0		90. 0

L'eau et l'ammoniaque ont été déterminées par la calcination, soit avec de la chaux vive, soit avec de la magnésie. La perte de poids a été de 19,97 et 20,00 pour 100. On a fait un dosage direct de l'ammoniaque par distillation avec de la potasse caustique; on a obtenu ainsi 11,70 pour 100 d'ammonium, soit 16,90 d'ammoniaque. Par conséquent, la proportion d'eau est de 3,07 à 3,10 pour 100. L'antimoine a été dosé soit par calcination avec l'acide sulfurique, soit en précipitant le sulfure d'antimoine après la séparation du fluor par le sulfure de calcium.

Les résultats obtenus conduisent à la formule

$$2(SbF^5, 2AzH^4F) + H^2O.$$

		Calculé.	Trouvé.	
2Sb......	244	40,67	40,60	40,83
4AzH⁴ ...	72	12,00	11,70	»
14F......	266	44,33	43,13	»
H²O ...	18	3,00	3,07	3,10
	600	100,00		

FLUARSÉNIATES.

L'existence de ces sels n'a pas encore éte signalée, à ma connaissance du moins. L'étude que j'en ai faite est encore plus incomplète que celle des fluantimoniates, car je ne puis décrire que quelques sels de potasse. Ils sont encore

plus solubles que les fluantimoniates et plus difficiles à obtenir à l'état cristallisé. Ceux d'ammoniaque existent probablement, mais sont tellement solubles, que leur dissolution se prend par l'évaporation en une masse gommeuse. Ces premiers résultats ne m'ayant pas encouragé à poursuivre l'étude de ces sels, je me bornerai à la description des sels de potasse que j'ai pu obtenir; ils suffisent d'ailleurs pour établir l'existence et la constitution de ce nouveau genre de fluosels.

Les fluarséniates ne résistent pas à l'action de l'hydrogène sulfuré comme les fluantimoniates. Mais la précipitation de l'arsenic ne se fait que très-lentement. Au bout de deux jours, elle est encore loin d'être complète; je n'ai pas cherché à m'assurer si elle le deviendrait au bout d'un plus long temps.

Leur analyse se fait exactement de la même manière que celle des fluantimoniates. Leur décomposition par l'acide sulfurique, suivie de l'évaporation à siccité de l'excès d'acide, mais sans chauffer au rouge, n'entraîne aucune perte d'arsenic.

Ces sels peuvent bien se conserver à l'état sec, mais leur dissolution laisse facilement dégager de l'acide fluorhydrique; elle fournit apres cela, par concentration, des fluoxyarséniates.

Fluarséniate monopotassique.

On l'obtient facilement en dissolvant l'arséniate de potasse dans un excès d'acide fluorhydrique. Il cristallise lorsque la dissolution est très-concentrée. Ses cristaux sont petits, mais assez nets. Ils dérivent d'un prisme rhomboïdal droit. On y trouve les octaèdres m et $m\,\frac{1}{2}$, la base P et les faces A et E du prisme rectangulaire, un prisme N $(a : \frac{1}{2} b)$, les faces a et $a\,\frac{1}{2}$ sur les angles antérieurs et postérieurs, e et $e\,\frac{1}{3}$ sur les angles latéraux. J'ai obtenu deux formes assez distinctes de ce sel, l'une en prismes

courts ou tables aplaties suivant la base (*fig.* 5), l'autre en tables rhomboïdales très-minces, suivant les faces A (*fig.* 6). Les faces de la zone P, *a*, A sont très-striées.

Fig. 5.

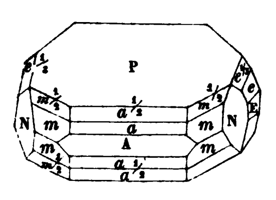
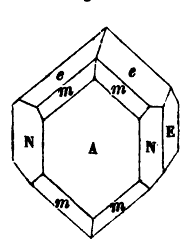


Fig. 6.



	Angles calculés.		Angles observés.
M — M =	99° 57′		»
N — N =	61.32		61° 20′
A : N =	120.46		120.35
P : $c\frac{1}{3}$ =	140. 0		140.20
P : *e* =	111.40	*	111.40
P : E =	90. 0		90. 0
P : $m\frac{1}{2}$ =	117. 4		117.10
P : *m* =	104.20	*	104.20
P : $a\frac{1}{2}$ =	123.43		123. ?
P : *a* =	108.27		108. ?
P : A =	90. 0		90. ?
m : *a* =	141.27		»
m — *m* =	102.54		103.30
m : *e* =	132. 6		132. 0
m ‿ *m* =	84. 13		84. 0
e : N =	143. 0		142.40
N : *m* =	156.12		156. 0
N : $a\frac{1}{2}$ =	115.11		115.30

Son analyse conduit à la formule

$$2\,(As\,F^5, KF) + H^2O.$$

		Calculé.	Trouvé.	
2As......	150	31,64	31,91	32,32
2K.......	78	16,46	17,66	17,48
12F.......	228	48,10	49,37	»
H^2O.....	18	3,80	4,13	4,80
	474	100,00		

Lorsqu'on le chauffe dans un tube, il fond facilement et dégage de l'eau et d'abondantes vapeurs d'acide fluorhydrique.

Fluoxyarséniate monopotassique.

Ce sel se forme lorsqu'on a dissous l'arséniate de potasse dans une quantité insuffisante d'acide fluorhydrique. Il peut aussi résulter de la transformation du sel précédent, lorsqu'on le fait, à plusieurs reprises, redissoudre dans l'eau et cristalliser par l'évaporation.

Il cristallise en lamelles rhomboïdales très-aiguës dont il m'a été impossible de déterminer la forme.

Les résultats de son analyse sont exprimés par la formule

$$AsOF^3, KF + H^2O.$$

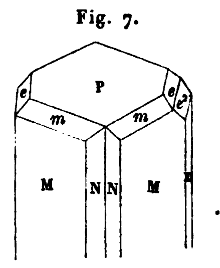
		Calculé.	Trouvé.
As.......	75	33,48	31,69
K.......	39	17,41	17,75
O.......	16	7,14	»
4F.......	76	33,93	32,11
H^2O.....	18	8,04	9,00
	224	100,00	

Fluarséniate bipotassique.

Il s'obtient en ajoutant à la dissolution des sels précédents un excès de fluorure de potassium et d'acide fluorhydrique. Par concentration et refroidissement, on l'obtient en cristaux assez gros, éclatants, et se conservant bien à l'air. Le plus souvent, ils n'offrent qu'un prisme rhomboïdal droit, basé, PMM. Souvent les arêtes latérales sont tronquées par les faces E, et les arêtes antérieures et pos-

térieures par un prisme obtus N (a : 2 b). On rencontre

Fig. 7.



aussi quelquefois les facettes m, e et e^2, mais elles sont très-peu développées (*fig.* 7).

		Angles calculés.		Angles observés.
M — M	=	97° 0′	*	97° 0′
N — N	=	132.16		132. 4
M : N	=	162.22		162.25
M : E	=	131.30		131.25
P : e	=	147.10	*	147.10
P : e^2	=	127.46		127.40
P : E	=	90. 0		90. 0
P : m	=	135.45		135.35
P : M	=	90. 0		90. 0
m — m	=	124.56		»
m ‿ m	=	117. 0		»
m : e	=	148.30		148.36
M : e^2	=	121.35		121.50
M : m'	=	85. 7		85.18
e^2 : m	=	143.32		143.28

Sa composition est exprimée par la formule

$$AsF^5, 2KF + H^2O.$$

		Trouvé.	Calculé.
As........	75	24,67	23,58
2 K....	78	25,66	25,60
7 F.........	133	43,75	44,36
H^2O.......	18	5,92	7,40
	304	100,00	

Fluoxyarséniate bipotassique.

Ce sel se prépare, soit en ajoutant du fluorure de potassium neutre à la dissolution du fluoxyarséniate monopotassique, soit en soumettant le sel précédent à des dissolutions et évaporations répétées, qui en chassent une partie de l'acide fluorhydrique.

Il forme des cristaux très-éclatants et bien distincts de tous les sels précédents, mais dont il m'a été impossible de déterminer la forme, soit parce qu'ils sont presque toujours enchevêtrés les uns dans les autres et groupés en mamelons, soit parce que, lorsqu'ils sont à peu près isolés, ils portent un grand nombre de facettes qui ne sont jamais en zone les unes avec les autres, d'où l'on peut conclure qu'ils résultent probablement de mâcles assez compliquées.

La composition de ce sel est exprimée par la formule

$$As^2OF^8, 4KF + 3H^2O.$$

Peut-être devrait-on le considérer comme un sel double :

$$AsOF^3, 2KF + AsF^3, 2KF + 3H^2O.$$

		Calculé.	Trouvé.
2 As	150	24,83	25,27
4 K	156	25,83	26,00
O	16	2,65	»
12 F	228	37,75	39,31
3 H^2O	54	8,94	9,4
	604	100,00	

INTERPRÉTATION GÉOMÉTRIQUE ET CONTINUATION DE LA THÉORIE DES LENTILLES DE GAUSS;

PAR M. ADOLPHE MARTIN,
Docteur ès Sciences, Professeur de Physique à Sainte-Barbe.

INTRODUCTION.

I. La théorie mathématique des lentilles se présente avec les apparences d'une grande simplicité, et si l'on suppose

aplanétiques les surfaces de séparation des divers milieux, si l'on ne tient pas compte de la distance entre ces surfaces et de l'inégale réfrangibilité des divers rayons, on arrive à des résultats simples en effet et que d'éminents géomètres ont présentés avec une grande élégance.

La théorie générale des instruments d'optique devient alors facile, et la position et la grandeur des images, bien déterminées, permettent de prévoir tous les progrès désirables dans la construction de ces instruments. Si l'on revient ensuite sur les quantités négligées et que l'on veuille en tenir compte, les calculs deviennent très-longs et très-compliqués, mais on voit que l'on ne doit pas attribuer à ces quantités le même degré d'importance : que le manque d'aplanétisme des surfaces, si elles sont d'ailleurs convenablement choisies, est moins nuisible à l'exactitude des résultats que les défauts venant de l'inégale réfrangibilité des rayons et de l'épaisseur négligée des lentilles, que ces deux dernières causes d'erreur affectent le lieu et la grandeur des images partielles qui, dans les combinaisons tendant à l'achromatisme, cessent alors de se superposer et d'être vues sous le même angle.

Aussi les géomètres ont-ils fait tous leurs efforts pour trouver les moyens de combattre ces défauts; mais leurs travaux, qui portaient principalement sur les aberrations chromatiques, se fondaient toujours sur les propriétés inexactes du centre optique, et les erreurs qui en résultent sont de l'ordre des aberrations à détruire, et l'on ne considérait d'ailleurs que les rayons situés dans un plan passant par l'axe sans avoir préalablement justifié cette restriction.

II. C'est à Gauss que l'on doit d'être sorti de cette voie d'approximation illusoire. Il a repris la question à son origine et a fait voir que l'introduction dans les calculs, de l'épaisseur des lentilles, ne complique pas sensiblement les résultats tout en les rendant parfaitement exacts. La seule restriction qu'il s'impose est de ne considérer que les

rayons qui ne feront jamais avec l'axe un angle assez grand pour que le cube de son sinus ne puisse être négligé.

III. Pour se placer dans le cas le plus général où l'on prend des rayons quelconques qui ne sont pas nécessairement dans un plan passant par l'axe, il a eu recours aux procédés de la Géométrie analytique à trois dimensions.

Après avoir donné à l'équation des projections sur les plans coordonnés du rayon lumineux une forme qui met en évidence les coordonnées du point où ce rayon rencontre le plan tangent au sommet de la surface sphérique réfringente et le coefficient de l'angle avec l'axe sous lequel cette rencontre a lieu, il montre que dans les limites d'approximation où l'on s'est placé, on peut d'abord regarder comme identiques les points où le rayon incident et le rayon réfracté rencontrent ce plan tangent. Il détermine ensuite la valeur du coefficient angulaire du rayon réfracté en fonction de celui du rayon incident au même point. Ce rayon pouvant rencontrer ensuite une seconde surface, si l'on identifie ses deux équations de rayon réfracté pour la première surface et de rayon réfracté pour la deuxième, on aura une relation entre les paramètres du rayon réfracté deux fois par rapport au plan tangent à la deuxième surface et ceux du rayon incident par rapport au plan tangent à la première. Cette relation est très-simple, et la loi qu'elle suit pour une série quelconque de surfaces réfringentes se met rapidement en évidence, de telle sorte qu'on peut trouver facilement les coordonnées du point où le rayon émergent rencontre le dernier plan tangent et le coefficient de l'angle sous lequel cette rencontre a lieu, ce qui détermine complétement ce rayon.

IV. Après avoir établi ces relations très-simples, si l'on prend un point quelconque appartenant au rayon incident, on démontre qu'il y a sur ce rayon définitivement réfracté un autre point dont les coordonnées ne dépendent pas des paramètres du rayon considéré, mais seulement des coor-

données du premier point, ainsi que de la position, de la courbure et des pouvoirs réfringents des surfaces; ce point est donc le même pour tous les rayons qui ont passé par le premier. Il est donc son *image*. Le même calcul montre que ces deux points sont d'ailleurs dans un même plan contenant l'axe, et nous remarquerons que ce résultat légitimerait dès lors l'emploi des constructions planes; et enfin, aux limites convenues d'approximation, que les points lumineux situés dans un même plan perpendiculaire à l'axe ont leurs images dans un même plan qui lui est aussi perpendiculaire.

V. Jusqu'ici la marche du rayon était déterminée par la connaissance des points où il rencontre les plans tangents à la première et à la dernière surface réfringente et par celle de son inclinaison avec l'axe en ces points. Mais au lieu de considérer ces deux plans, on peut en choisir deux autres et voir dans quelles conditions les paramètres des équations du rayon qui s'y rapportent prendront la forme la plus simple.

Gauss en trouve d'abord deux qu'il nomme *plans principaux* et nomme *points principaux* les points où ces plans coupent l'axe. Ce nom est justifié par les propriétés qu'ils possèdent. Ils sont coupés à la même distance de l'axe, le premier par le rayon incident, le second par le rayon réfracté, et comme la première intersection est fournie par les données mêmes, une parallèle à l'axe donne par sa rencontre avec le deuxième plan un point du rayon réfracté.

L'examen des coefficients angulaires relatifs à ces deux plans montre que l'on peut imaginer une surface de pouvoir réfringent convenable ayant son sommet au premier point principal et produisant sur les rayons le même effet que le système considéré quant à la déviation seulement; mais on les aurait dans leur situation définitive en transportant l'ensemble de ces rayons parallèlement à eux-mêmes de la distance du premier au deuxième plan principal. La cour-

bure et le pouvoir réfringent de la surface sont donnés par l'équation elle-même.

Dans le cas du retour au même milieu, comme cela se présente d'ordinaire, la surface réfringente dont il est question est remplacée par une lentille infiniment mince de distance focale convenablement choisie, placée dans le premier plan principal et transportée ensuite tout d'une pièce dans le second avec le groupe de rayons réfractés par elle.

VI. Les mêmes équations permettent de trouver deux autres plans liés aux deux premiers par des relations très-simples et qui jouissent de cette propriété remarquable que si, par l'intersection de l'un d'eux avec l'axe, on fait passer un rayon incident, il émerge du système parallèlement à l'axe. Ces plans sont les *plans focaux principaux* du système et les points où ils coupent l'axe sont les *points focaux principaux*. Dans le cas où le milieu initial est identique au milieu final, on appelle *distance focale principale* la distance entre le point principal et le point focal principal qui lui correspond.

Si l'intersection du rayon incident avec le plan focal est hors de l'axe, les rayons qui passent par cette intersection émergent parallèlement, non plus à l'axe, mais à la ligne qui joint le point principal correspondant à cette intersection elle-même.

VII. L'étude des propriétés de ces quatre plans permet de construire facilement la route finale d'un rayon dont la route initiale est donnée.

Soient, en effet (*fig.* 1, *Pl. VI*), en projection sur le plan de xy, par exemple FF' les plans focaux et EE' les plans principaux et fe le rayon donné.

Par le point e on mènera une parallèle à l'axe qui donnera en e' un point du rayon réfracté. D'ailleurs le rayon Fe_1, parallèle à fe, et partant du point F, sort du système parallèlement à l'axe et coupe le plan F' au point f_1; mais le rayon donné et le rayon Fe_1 étant parallèles à l'incidence doivent après réfraction se rencontrer sur le plan

focal F′ et par conséquent au point f_1. Le rayon réfracté est donc donné par $e'_1 f_1$.

Lorsque le dernier milieu est identique au premier, les distances FE, E′F′ sont égales, et la construction se simplifie en remarquant que le rayon fE partant du plan focal F émergera de E′ parallèlement à lui-même, et que le rayon donné fe, partant du même point f, lui sera parallèle après réfraction. Il suffit donc alors de déterminer d'abord le point e' et de mener ensuite par ce point une parallèle à fe.

Dans l'hypothèse des milieux extrêmes identiques, Gauss appelle la distance FE = E′F′ la distance *focale principale* du système et le rayon fE, qui sort, du système parallèlement à sa direction d'entrée, a reçu le nom de *rayon principal*.

VIII. Si l'on rapporte à ces nouveaux plans les équations du point lumineux et de son image qui ont été trouvées précédemment, on voit qu'elles prennent une forme plus simple, et que, dans le cas du retour au même milieu, la somme algébrique des inverses des distances de ces points aux points principaux est constante et égale à l'inverse de la distance focale principale, ce qui donne aux formules une simplicité analogue à celle de la théorie ordinaire avec une exactitude qui manque à celle-ci. Et en rapportant ces distances aux foyers principaux et non aux points principaux, on trouve cette relation bien autrement simple que dans la même hypothèse de milieux extrêmes identiques. Le produit de ces nouvelles distances focales est égal au carré de la distance focale principale.

IX. Dans le cas où des rayons parallèles à leur entrée sortent parallèlement du système comme cela a lieu à la limite dans les lunettes réglées pour un œil infiniment presbyte, les points principaux et focaux s'éloignent à l'infini, mais des considérations très-simples permettent de s'en passer. Dans ce cas, si l'on met en évidence l'intersection du rayon incident avec la première surface réfringente, comme

on l'a fait dans le principe, et que l'on cherche l'abscisse du point dont l'intersection avec le rayon émergent donnera à l'équation de celui-ci la forme la plus simple, on trouve que le point qu'elle détermine est l'image du sommet de la première surface, c'est-à-dire le point oculaire, et la relation entre les dimensions d'un objet situé dans cette première surface et de son image située dans le second plan est le grossissement du système. C'est l'inverse du rapport entre le coefficient angulaire du rayon incident et celui du rayon émergént. Ce grossissement peut se mesurer, comme Gauss l'a enseigné dans le deuxième volume des *Nouvelles astronomiques*, en renversant la lunette, ce qui donne une réduction égale au grossissement que donne la lunette dans sa position ordinaire, ou encore on peut, à l'aide du dynamètre de Ramsden, mesurer le rapport du diamètre de l'objectif à celui de l'anneau oculaire sous la condition expresse qu'aucun diaphragme intérieur ne vienne intercepter les rayons qui ont passé par le bord de l'objectif. Et l'on remarquera qu'il n'est pas nécessaire de prendre l'objectif lui-même, et que l'on peut employer un disque éclairé placé à peu de distance en avant de l'objectif et donnant encore une image réelle extérieure à l'oculaire.

X. Après avoir traité la question dans sa plus grande généralité, Gauss applique les résultats trouvés au cas d'une lentille simple dont on connaît l'indice de réfraction, l'épaisseur et les rayons de courbure, qu'il remplace par leur valeur exprimée en fonction de l'indice et de la longueur focale. Il détermine les positions des points et foyers principaux et aussi celle du centre optique ordinaire, tout en ne lui reconnaissant aucune utilité dans sa théorie.

Il propose d'appliquer plutôt ce nom au point milieu de l'intervalle entre les points principaux qui jouit de cette propriété, que si par ce point on mène une perpendiculaire à l'axe et qu'autour d'elle on fasse tourner la lentille de 180 degrés, de façon que l'axe se superpose à sa position première, les plans principaux et focaux se superposent

également et l'image d'un objet fixe se forme au même point de l'espace qu'avant cette inversion; et il donne enfin une valeur approchée de l'intervalle entre les points principaux.

XI. Si, dans le cas de plusieurs lentilles ayant le même axe, on substitue aux rayons des surfaces et à leurs écartements les distances focales des lentilles simples et l'écartement du deuxième plan principal de chacune d'elles au premier plan de la suivante, ce qui revient à remplacer chaque lentille par la surface réfringente équivalente, l'intervalle entre les plans principaux de chaque lentille étant supprimé, les calculs suivent la même marche et les résultats prennent la même forme; on devra seulement remarquer que le nombre d'éléments qui entrent dans les formules sera moitié moindre que si l'on n'avait pas fait la substitution précédente.

La détermination des points principaux et focaux et celle de la distance focale principale se feront aussi simplement.

En faisant l'application de ces nouvelles formules au cas de deux lentilles, on arrive à trouver aux résultats la même forme que ceux qu'on avait trouvés en appliquant les formules générales à une seule lentille.

On suivrait la même marche si l'on avait à combiner plusieurs systèmes de lentilles.

XII. Pour déterminer expérimentalement la distance focale principale et la position des points focaux et principaux, on mesure dans trois positions différentes la distance d'un point lumineux et de son image à une même origine, ce qui donne trois équations du premier degré, d'où l'on déduit les trois quantités cherchées.

XIII. Enfin, après avoir discuté les conditions des expériences dont il vient d'être question pour le cas d'une lentille simple ou de lentilles accouplées et avoir montré l'erreur que l'on commet en négligeant l'épaisseur de la len-

tille et qui dépasse dans certains cas les limites que l'on peut s'accorder dans les mesures astronomiques, Gauss étudie les méthodes qui permettent de calculer cette épaisseur avec le plus d'exactitude possible. Puis il rappelle que toutes les déterminations précédentes ne se rapportent qu'à des rayons d'une même réfrangibilité, et que, dans le cas de la lumière blanche, des combinaisons convenables de lentilles pourraient seules faire coïncider le lieu et la grandeur des images fournies par les rayons de réfrangibilité différente.

Il montre quelles conditions devrait réaliser la pratique pour satisfaire aux données théoriques, et discute rapidement la valeur de diverses combinaisons qui ont été employées jusqu'ici.

XIV. Les *recherches dioptriques*, dont ce qui précède est une analyse aussi complète qu'il a été possible de la donner sans entrer dans le détail des formules, ont été présentées par Gauss à la Société Royale de Göttingue en décembre 1840. Bravais les a traduites dans le XXXIII[e] volume des *Annales de Chimie et de Physique*, et il y a ajouté un élément nouveau, utile dans le cas où les plans et foyers principaux d'un système font défaut.

XV. La traduction de Bravais était littérale et présentait le même degré d'abstraction que l'on pourrait reprocher au Mémoire de Gauss.

M. Verdet a depuis lors, dans ses conférences à l'École Normale supérieure, donné de cette théorie une exposition nouvelle qui la rend parfaitement intelligible et la complète sur un grand nombre de points. Il y a joint l'étude d'un perfectionnement dû à un savant physiologiste allemand, M. Listing.

XVI. On se rappelle que dans le cas où les milieux extrêmes sont identiques, à chaque rayon incident qui passe par le premier point principal correspond un rayon émergeant parallèlement du second point. Cette restriction au

cas considéré ne permet pas d'appliquer la théorie dans quelques circonstances qu'il serait regrettable de laisser à l'écart.

M. Listing a trouvé qu'il y a toujours deux points jouissant dans tous les cas de la propriété énoncée et les a nommés *points nodaux* (1). Dans le cas général, ils diffèrent par leur position des points principaux et se confondent avec eux dans le cas du retour au même milieu. La propriété qu'ils possèdent leur donne une importance bien plus grande que celle des points principaux ; aussi, sans changer la théorie de Gauss, y avait-il lieu de reprendre les calculs pour les appliquer à la recherche des points et plans nodaux et à l'étude de leurs propriétés.

XVII. D'un autre côté, la forme employée par l'illustre géomètre convenait très-bien à une esquisse à grands traits qui indique la marche générale à suivre sans s'inquiéter des longueurs et difficultés de détail que d'autres résoudront toujours. Il y a peut-être lieu néanmoins de reprendre le travail en revenant à la forme géométrique qui se prête mieux aux applications, aux tracés graphiques et à l'énoncé facile des résultats obtenus. La forme synthétique nous a paru présenter des avantages pratiques réels.

XVIII. Le travail qui va suivre a donc pour but de compléter et de rendre plus accessible la théorie de Gauss et non de lui porter atteinte.

Nous aurons recours à une méthode déjà connue et que M. Billet a développée avec un grand soin en montrant le parti que l'on en peut tirer dans quelques cas difficiles. Nous voulons parler du groupement variable des rayons émanant d'un objet.

Lorsque les rayons émanant d'un objet lumineux sont

(1) Ces points avaient été reconnus par Biot qui leur avait donné le nom de *centres conjugués* (*Astronomie Physique*, 1841, t. Ier, p. 473). Mais il n'en a tiré aucun parti. M. Secretan, reprenant l'indication de Biot, s'en est servi dans la *détermination de la distance focale des systèmes convergents*. Paris, 1855).

reçus par une surface de séparation de deux milieux, ils donnent naissance à d'autres rayons qui peuvent être groupés de différentes manières. Ceux qui partent d'un point unique formeront un faisceau conique qui aura ce point pour sommet et pour base la surface considérée, et si l'on prend plusieurs points voisins, on pourra dans les cônes qui auront ces points pour sommets choisir les rayons qui ont une direction parallèle. Ces rayons formeront un faisceau parallèle.

On peut d'autre part, d'une manière générale, regarder un rayon comme appartenant à un cône dont le sommet est situé en un point quelconque de son parcours.

XIX. Cela posé, et nous tenant dans les limites dans lesquelles les aberrations de sphéricité sont négligeables, nous établirons d'abord qu'un faisceau conique de rayons émanant d'un point se transforme, après réfraction par une surface sphérique qu'il rencontre presque normalement, en un autre faisceau conique dont le sommet sera facile à déterminer et jouira de la propriété extrêmement remarquable *de pouvoir se substituer au premier point lumineux de telle sorte que l'on puisse faire abstraction de celui-ci et de l'action qu'ont dû subir les rayons avant d'arriver au nouveau sommet qui pourra être considéré comme le vrai point lumineux. Aussi a-t-on nommé celui-ci l'*image du premier.

XX. Cette proposition une fois démontrée nous autorise à employer des constructions planes sans crainte d'avoir négligé de tenir compte des rayons situés dans le plan de la construction, ces rayons revenant tous passer au point image qui est contenu dans ce plan.

La démonstration dont il s'agit portera d'abord sur un faisceau de rayons parallèles et sera discutée dans les quatre cas qui peuvent se présenter, puis on l'appliquera au cas de rayons émanant d'un point, et on établira la relation qui lie le point lumineux et son image aux posi-

tions des points de convergence qui se rapportent aux rayons parallèles.

Si ensuite on considère un objet comme l'ensemble de points lumineux, chacun d'eux donnera son image et leur ensemble constituera l'image de l'objet, et on en déterminera la grandeur par rapport à celle de l'objet.

Cette relation et la précédente ont repris dans la théorie de Gauss une grande simplicité de forme qui rend leur emploi plus facile. Elle est en réalité due à Newton et ressort de la proposition 6 de son *Optique*.

XXI. La théorie de la réflexion peut se calquer sur celle de la réfraction et s'y rattache d'une manière si simple, qu'il était difficile de la négliger ; aussi l'avons-nous établie et discutée par les méthodes que nous avions adoptées pour la réfraction.

La méthode graphique se prête très-bien à une discussion simple des divers cas qui peuvent se présenter, et nous nous sommes attaché à lui donner une forme qui permet de suivre à la simple inspection les déplacements relatifs de l'objet et son image.

XXII. La proposition fondamentale de la transformation d'un faisceau conique en un autre faisceau conique par l'action d'une surface sphérique étant bien établie et discutée, on pourra faire subir au nouveau faisceau dans lequel s'est transformé le premier une deuxième réfraction qui en fera un troisième faisceau, et ainsi de suite ; et si les positions des sommets successifs sont liées par une relation simple, on arrivera à trouver la marche définitive des rayons après leur dernière réfraction.

XXIII. En nous appuyant sur la méthode du groupement mobile des faisceaux et sur des considérations géométriques très-simples, nous arriverons à trouver les relations qui lient la position du cône de rayons incidents au sommet du cône de rayons réfractés par une seule surface, et nous passerons ensuite au cas général de réfractions en

nombre quelconque. Mais nous bornant à montrer seulement la généralité de la méthode et revenant au but simple et pratique que nous nous proposons, nous appliquerons nos connaissances acquises au cas d'une lentille d'abord et d'un système de lentilles ensuite; nous retrouverons ainsi, en les complétant, les propriétés que nous a fait connaître la théorie de Gauss.

XXIV. Le centre optique avait pris daus l'ancienne théorie une importance excessive contre laquelle Gauss a réagi en en supprimant complétement l'emploi. Il est plus utile de considérer ses propriétés réelles et d'en tirer parti pour la recherche des points que M. Listing a appelés nodaux et qui jouissent de propriétés plus générales que les points principaux. Ce sont en réalité les points desquels l'image et l'objet sont vus sous le même angle, c'est-à-dire pour lesquels le grossissement est égal à l'unité. Ils jouissent à eux deux, dans le cas d'une lentille, de propriétés identiques à celles que possède le centre de courbure dans le cas d'une seule surface. Aussi, lorsqu'ils auront été déterminés, la recherche des points de concours après réfraction des rayons parallèles et ensuite des rayons émanant d'un point se fera-t-elle avec la plus grande facilité, étant la reproduction de ce qui a été fait dans le cas d'une surface. Les procédés de discussion seront eux-mêmes identiques et nous conduiront à trouver quelques particularités.

XXV. D'abord celle de deux points dont la position est la même que celle de leur image, non pas comme le centre de courbure d'une surface, dans lequel cas les rayons continuent leur route en ligne droite sans être réfractés, mais comme le sommet de cette surface où chacun des rayons incidents se réfracte de telle manière, que le cône qu'ils formaient se trouve dilaté ou contracté après réfraction.

Il est bien entendu que, dans le cas qui nous occupe, si

le point lumineux est réel, son image est virtuelle, et réciproquement. On verra pourquoi nous avons donné à ces points le nom de points de Bravais.

XXVI. Un autre point se fait ensuite remarquer par l'importance de ses propriétés, c'est le centre de similitude d'un objet et de son image. Sa position variable avec celle de l'objet est facile à déterminer par une relation très-simple avec la position des points nodaux, et offre une nouvelle ressource pour la construction de l'image d'un objet donné. Dans le cas de rayons venant de l'infini, le centre de similitude se confond avec le nœud de réfraction.

XXVII. Enfin cette étude nous permet de voir comment doit être entendue l'équivalence entre une surface réfringente simple et une lentille. Elle n'a lieu ici que pour une position donnée de l'objet, et il n'y a d'équivalence réelle qu'entre deux lentilles ou systèmes de lentilles ayant mêmes nœuds et mêmes longueurs focales.

XXVIII. La théorie de la réfraction par un système de lentilles se fera avec une très-grande facilité lorsqu'il aura été établi qu'il possède, lui aussi, un centre optique et des points nodaux. Quelques considérations simples l'établiront aisément, et on trouve d'ailleurs l'épaisseur de la lentille qui équivaudrait au système.

Toutes les questions étudiées pour le cas d'une lentille se trouvent donc résolues dans le cas actuel.

XXIX. Nous terminons la partie théorique par l'étude du cas particulier que présente la lunette astronomique adaptée à un œil doué d'une vision distincte de distance infinie, et nous entrons dans le détail d'expériences qui permettent de trouver les éléments spécifiques de cette théorie et de celle de Biot, qui présente quelques avantages pratiques que nous mettons en relief.

Enfin une étude de l'emploi de la loupe montre avec quel avantage la théorie nouvelle se prête au perfectionnement des résultats acquis dans les théories anciennes.

RÉFRACTION PAR UNE SURFACE SPHÉRIQUE.

§ 1. Cas des rayons parallèles.

Lorsqu'un faisceau de rayons parallèles rencontre presque normalement une surface sphérique réfringente, les rayons qui le constituent passent réellement ou virtuellement après réfraction en un point qui est le même pour tous les rayons du faisceau.

I. Soit n le rapport des indices des deux milieux, et supposons d'abord que les rayons soient parallèles dans le milieu le moins dense et

1° Le centre de la sphère dans le second milieu.

Un rayon SB (*fig.* 2), arrivant au point B, fait avec la normale OD un angle $SBD = i = BOA$, et après réfraction l'angle $IBO = r$. On a donc, dans le triangle BOI, formé par le rayon réfracté, la normale au point B et le rayon SA qui, passant par le centre O, rencontre la surface normalement en A et n'est pas réfracté, la relation

$$\frac{BI}{OI} = \frac{\sin i}{\sin r} = n,$$

Or, dans les limites d'angles que l'on est convenu de prendre et dans lesquelles les quantités négligées sont du troisième ordre, AI peut être pris pour BI, ce qui donne

$$\frac{AI}{OI} = n,$$

d'où

$$\frac{AI}{AI - OI} = \frac{AI}{R} = \frac{n}{n - 1},$$

relation qui, pourvu que le point B soit peu distant de A, est indépendante du point B de la surface où a lieu la réfraction et de la direction du plan qui renferme le rayon incident et l'axe ; le faisceau entier passera donc au point I.

II. 2° Le centre de la sphère dans le premier milieu.

Un rayon SB (*fig.* 3) fera avec la normale OD un angle

$$\text{SBO} = \text{BOA} = i.$$

Il se rapprochera de la normale après réfraction, suivant BM, et fera avec elle l'angle $\text{MBD} = \text{OBI} = r$. On a donc

$$\frac{\text{BI}}{\text{OI}} = \frac{\sin \text{BOA}}{\sin \text{OBI}} = \frac{\sin i}{\sin r} = n,$$

ou, dans les mêmes limites d'exactitude que ci-dessus,

$$\frac{\text{AI}}{\text{OI}} = n,$$

d'où

$$\frac{\text{AI}}{\text{AI} - \text{OI}} = \frac{\text{AI}}{\text{R}} = \frac{n}{n-1}.$$

Les rayons prolongés passeront donc tous au point I et paraîtront diverger de ce point.

III. Supposons maintenant que les rayons soient parallèles dans le milieu le plus dense et

3° Le centre de la sphère dans l'autre milieu.

Le rayon SB (*fig.* 4) fait avec la normale l'angle $\text{SBD} = \text{BOI}' = i$. Il s'écarte de la normale après réfraction, le second milieu étant moins dense, et son prolongement vient couper le rayon sans déviation SA au point I'. On a donc dans le triangle I'BO

$$\frac{\text{BI}'}{\text{OI}'} = \frac{\sin i}{\sin r} = \frac{1}{n}$$

et, prenant AI' pour BI',

$$\frac{\text{AI}'}{\text{OI}'} = \frac{1}{n},$$

d'où

$$\frac{\text{AI}'}{\text{OI}' - \text{AI}'} = \frac{\text{AI}'}{\text{R}} = \frac{1}{n-1}.$$

Les rayons paraîtront diverger du point I' après réfraction.

IV. Enfin 4° le centre placé dans le milieu le plus dense.

Le rayon SB (*fig.* 5) fait avec la normale l'angle $SBO = i$, et après réfraction $DBI' = r$; on a donc, dans le triangle OBI' déterminé comme ci-dessus,

$$\frac{BI'}{OI'} = \frac{\sin i}{\sin r} = \frac{1}{n},$$

ou

$$\frac{AI'}{OI'} = \frac{1}{n}, \qquad \frac{AI'}{OI' - AI'} = \frac{AI'}{R} = \frac{1}{n - 1}.$$

Ici encore la distance entre le point où le rayon réfracté coupe le rayon central et la surface est indépendante du choix du rayon. Le faisceau entier passera donc en I'.

Ces quatre cas sont les seuls qui puissent se présenter. Nous voyons donc que l'effet de la réfraction d'un faisceau de rayons parallèles par une surface sphérique sera de le convertir en un cône de rayons qui, après avoir passé réellement ou virtuellement en un même point, paraîtront émaner de ce point comme d'une source lumineuse.

Ce point est appelé le foyer des rayons parallèles de la surface réfringente ou son *foyer principal*.

V. En vertu de la réciprocité de marche des rayons, il jouit de cette propriété, que si un faisceau de rayons lumineux en émane réellement ou virtuellement, ces rayons revenant en arrière vers la surface se réfracteront et reprendront la direction parallèle à la ligne qui joint le foyer au centre de la sphère à laquelle appartient la surface.

VI. La position du foyer des rayons qui étaient parallèles dans le milieu le moins dense est donnée par la relation $\frac{AI}{OI} = n$; on l'énoncera en disant que :

Le rapport des distances du foyer à la surface et au

centre de la sphère dont elle fait partie est égal au rapport de l'indice du second milieu à celui du premier.

Le rapport $\frac{AI'}{OI'} = \frac{1}{n}$, relatif aux cas où les rayons sont parallèles dans le milieu le plus dense, donne lieu au même énoncé, le second milieu étant le moins dense.

VII. Appelons φ la distance OI du foyer au centre de la sphère. Nous avons, dans les deux premiers cas,

$$\frac{AI}{OI} = n \quad \text{ou} \quad AI = n\varphi;$$

d'ailleurs,

$$AI - OI = R = n\varphi - \varphi = (n-1)\varphi,$$

$$\varphi = \frac{R}{n-1}.$$

Dans les deux derniers cas, $\varphi' = OI'$,

$$\frac{AI'}{OI'} = \frac{1}{n} \quad \text{ou} \quad AI' = \frac{\varphi'}{n}.$$

D'ailleurs,

$$OI' - AI' = R = \varphi' - \frac{\varphi'}{n} = \frac{n-1}{n}\varphi',$$

$$\varphi' = \frac{nR}{n-1},$$

par conséquent $\varphi' = n\varphi$ et

$$AI' = \frac{\varphi'}{n} = \varphi.$$

Enfin, on a aussi

$$\varphi' - \varphi = R.$$

VIII. On peut associer (*fig.* 6) les *fig.* 2 et 5 pour examiner la position relative des foyers d'une surface réfringente convexe vers le milieu le moins dense, suivant que les rayons parallèles vont dans un sens ou dans l'autre.

La *fig.* 7 donne les positions pour le cas où la surface est concave. I est le foyer des rayons qui étaient parallèles dans le premier milieu et I' l'autre foyer.

On voit que les distances φ et φ' ne dépendent que de n et de R. Si donc on change la direction des rayons parallèles, les foyers principaux resteront toujours à la même distance du centre ; ils sont donc, dans chaque milieu, sur une surface sphérique concentrique à la surface réfringente. Mais, dans l'hypothèse que nous avons admise de rayons faisant toujours un très-petit angle entre eux, nous considérerons les lieux des foyers principaux comme deux petites surfaces planes perpendiculaires à un rayon pris pour axe du faisceau fourni par toutes ces directions.

Nous donnerons à ces plans le nom de *plans focaux principaux*, et nous appellerons plan focal du premier milieu celui dont chaque point émet des rayons qui, formant un cône dans ce milieu, sont parallèles dans l'autre.

§ 2. Cas des rayons émanant d'un point.

Lorsqu'un pinceau de rayons émanant d'un point lumineux rencontre presque normalement une surface sphérique réfringente, les rayons qui le constituent passent tous réellement ou virtuellement après réfraction en un point unique dont la position dépend seulement de celle du point lumineux par rapport à la surface considérée.

1° *Surface convexe.*

IX. Supposons d'abord la surface réfringente convexe et le point lumineux placé dans le milieu le moins dense.

Soit (*fig.* 8) FO celui des rayons du faisceau qui passe par le centre : il rencontrera normalement la surface en A et ne sera pas dévié. Cherchons le point où un autre rayon FB ira couper celui-ci.

Si nous menons par le centre un rayon DO parallèle à FB, ces deux rayons étant parallèles dans le premier milieu se couperont en i dans le second, sur le rayon central DO, à la distance φ du centre, déterminée comme on

l'a vu précédemment ; d'ailleurs B, qui est sur la surface de séparation des deux milieux, est commun au rayon incident et au rayon réfracté. Bi est donc le rayon réfracté, et il coupe le premier rayon FB au point F'.

La relation de position qui lie F à F' est facile à établir. Menons OD' parallèle à BF'; ces deux rayons peuvent être considérés comme faisant partie d'un même faisceau parallèle dans le deuxième milieu et émanant par conséquent d'un point i' situé dans le premier milieu sur OD' prolongé. D'après la remarque faite précédemment, les points ii' se trouveront sur les plans focaux II'. On a ainsi des triangles Fi'I', OiI, d'une part, et I'i'O, IiF' de l'autre, qui sont semblables et donnent

$$\frac{FI'}{OI}=\frac{I'i'}{Ii}=\frac{OI'}{F'I}.$$

Pour tous les rayons du pinceau lumineux, les trois premiers termes sont constants et connus ; le quatrième le sera donc aussi.

Tous les rayons passeront donc au point F' qui sera ainsi l'image du point F.

Si on compte les distances de F et de F' respectivement à partir de I' et de I, et qu'on les nomme f et f', la relation précédente s'écrira

$$\frac{f}{\varphi'}=\frac{\varphi}{f'}\text{ (Newton)} \quad \text{ou} \quad ff'=\varphi\varphi'.$$

Cette relation, qui est générale, ainsi que la discussion nous le montrera, s'énonce en disant que :

Si l'on prend, d'une part, la distance du point lumineux à la position qu'il devrait occuper pour que ses rayons devinssent parallèles après réfraction, et, d'autre part, la distance de l'image à la position qu'elle aurait occupée si les rayons avaient été parallèles avant réfraction, le produit de ces deux distances est constant.

X. *Nota.* — Graphiquement, on aura deux moyens de

trouver le rayon réfracté correspondant à un rayon incident FB : ou bien on déterminera le point i', et on joindra i'O et on lui mènera BF′ parallèle; ou bien encore on mènera Oi parallèle à FB, et, après avoir pris la position de i, on le joindra au point B.

On aurait, par les mêmes constructions en sens inverse, le rayon incident qui aura donné le rayon réfracté connu.

XI. La constance de la relation qui unit le point lumineux et son image pourrait se discuter par les procédés ordinaires du calcul, en comptant comme positives toutes les longueurs, distances, rayons de surface dirigés dans un sens, et comme négatives toutes celles qui sont comptées dans l'autre et tenant compte du sens des indices relatifs des deux milieux.

Mais cette discussion se ferait mieux par la méthode même que nous avons suivie jusqu'ici. Les mêmes raisonnements que plus haut, appliqués à toute autre position du point F sur le rayon central, permettraient de trouver la position de son image et de montrer que la relation $ff' = \varphi\varphi'$ se vérifie dans tous les cas.

XII. Mais à mesure que le point lumineux se déplace sur le rayon central, il faut mener un nouveau rayon incident et le rayon réfracté correspondant. Il est plus simple de supposer que le point lumineux se déplace sur le rayon incident mené d'une manière quelconque, et mener de ce point le rayon central qui donnera par son intersection avec le rayon réfracté la position cherchée de l'image.

On voit alors que, pour discuter la relation de position entre ces deux points, il suffira de faire tourner le rayon central depuis la position où il est parallèle au rayon incident jusqu'à celle où il est parallèle à son prolongement. Le point lumineux aura ainsi parcouru depuis $-\infty$ jusqu'à $+\infty$.

Dans ce trajet du point lumineux, les positions correspondantes de l'image seront données par l'intersection de ce même rayon central avec le rayon réfracté, et l'image sera réelle ou virtuelle, selon que l'intersection aura lieu avec le rayon réfracté ou avec son prolongement.

On voit, par cette construction qui a été réalisée *fig.* 9, que :

F_a étant à $-\infty$	F'_a est sur le plan focal I.
F_b se rapproche	F'_b s'éloigne vers la droite.
F_c est sur le plan I'	F'_c est à $+\infty$.
F_d est entre I' et la surface ...	F'_d, qui est virtuel, s'est approché de $-\infty$ à la surface.
F et F' coïncident à la surface.	
F devient virtuel	F' redevient réel et reprend l'avance pour la perdre de nouveau à la hauteur du centre.
Enfin F_g marche vers $+\infty$ ...	Et F'_g vers I.

La *fig.* A, *Pl. VII*, donne l'état des faisceaux dans ces diverses phases, et, en vertu de la réciprocité de marche des rayons, on peut supposer que les rayons émanaient du point F' dans le milieu le plus dense, et les constructions et discussion précédentes permettent de trouver la position de son image F dans le milieu le moins dense.

Dans l'une quelconque de ces positions, la relation $ff' = \varphi\varphi'$ se vérifie facilement.

Prenons, en effet, F_g et son image F'_g.

La similitude des triangles F_cF_gO, $F'_aF'_gO$ donne

$$\frac{F_cF_g}{F'_aO} = \frac{F_cO}{F'_gF'_a} \quad \text{ou} \quad \frac{f}{\varphi} = \frac{\varphi'}{f'}.$$

On voit d'ailleurs que, dans tous les cas, les distances f et f' sont comptées en sens contraire l'une de l'autre (1).

(1) Il est à remarquer que dans la construction précédente le rayon

2° *Surface concave.*

XIII. Supposons actuellement que la surface soit concave et le point lumineux situé dans le milieu le moins dense.

Dans ce cas, ainsi que nous l'avons vu, les rayons parallèles dans un des deux milieux paraissent après réfraction émaner d'un point situé dans ce milieu même. Si donc, répétant les mêmes raisonnements que plus haut, on considère les deux rayons parallèles FB, OD (*fig.* 11), ils passeront virtuellement après réfraction au point i. Il n'y a donc qu'à prendre sur OD $Oi = \varphi$ et joindre iB pour avoir le rayon cherché. Ce rayon coupe en F′ le rayon central FO, et nous montrerons comme plus haut que la position du point F′ est la même pour tous les rayons du pinceau émanant de F.

En effet, si l'on regarde le rayon réfracté comme appartenant à un faisceau de rayons parallèles dans le deuxième

---

lumineux étant toujours sur un rayon qui ne passe pas par le centre, on n'a pas toutes les positions comprises dans le voisinage de celui-ci.

On pourrait, il est vrai, suivre la marche des foyers conjugués par leur projection sur le rayon central parallèle au rayon incident. Cependant, on peut étudier directement les déplacements relatifs de F et F′ dans le voisinage du centre.

Pour cela (*fig.* 10), menons un rayon central II′ et sur AO décrivons une demi-circonférence; du point I′, menons une tangente I′T, on aura

$$\overline{I'T}^2 = AI' \times OI' = \varphi\varphi'.$$

Si actuellement nous prenons un point F dont nous voulons avoir l'image, et qu'après avoir décrit l'arc de cercle FG nous menions I′G jusqu'en G′, nous aurons $I'G \times I'G' = \overline{I'T}^2 = \varphi\varphi'$, et comme $I'G = f$, I′G′ égalera f'. Il faudra donc, d'après ce qu'on a vu, porter I′G′ de I en F′ en sens contraire de I′F, ce qui se fera en menant l'axe de symétrie CX joignant IL, et rabattant H en F′.

On voit, en faisant avancer F de A en O, que F′ s'avance plus rapidement d'abord vers I, que ces deux points ont leur écart maximum pour $f = f' = \sqrt{\varphi\varphi'}$, puis leur distance décroît, et ils se confondent de nouveau en O. A partir de là, F continuant vers la droite, F′ s'avance lentement vers I ainsi que nous l'avons vu plus haut.

milieu, ces rayons auront leur foyer virtuel en i' obtenu en menant D'O parallèle à iB et prenant $Oi' = \varphi'$, mais i et i' sont sur les plans focaux I et I'. On a donc des triangles semblables Fi'I', OiI d'une part, et Oi'I', F'iI de l'autre, dans lesquels

$$\frac{FI'}{OI} = \frac{i'I'}{iI} = \frac{OI'}{F'I},$$

ou, d'après les notations adoptées,

$$\frac{f}{\varphi} = \frac{\varphi'}{f'}, \quad ff' = \varphi\varphi',$$

f et f' étant toujours comptés en sens contraire l'un de l'autre.

XIV. La discussion se fera par les mêmes procédés que pour le cas précédemment étudié.

Après avoir mené un rayon incident sur lequel doit se déplacer le point lumineux, on construira la marche du rayon réfracté correspondant, et si l'on joint le point lumineux au centre, l'image devant se trouver sur le rayon réfracté et sur ce rayon central sera à leur intersection.

Il suffira donc, pour avoir les positions de l'image correspondantes à toutes les positions du point lumineux de faire tourner le rayon central depuis la position où il est parallèle au rayon incident jusqu'à celle où il l'est à son prolongement, et de suivre la marche de l'intersection de ce rayon central avec le rayon réfracté ou son prolongement.

Dans le premier cas, les images seront réelles, et virtuelles dans le second cas.

La construction de la *fig.* 12 nous montre que

F_a étant à $-\infty$.	F' virtuel est sur le plan focal I.
F_b s'approche. . .	F'_b marche vers le centre.

F et F' se joignent au centre, et une construction toute

semblable à celle qui a été donnée *fig.* 10 donne leur marche entre le centre et la surface.

A partir de là, F_d devenu virtuel marche lentement vers I', tandis que F'_d va rapidement à l'infini.

Enfin F dépasse I', F' redevenu virtuel s'est porté à $-\infty$ et se rapproche de nouveau jusqu'en I à mesure que F toujours virtuel se porte à $+\infty$.

§ 3. Relation de grandeur entre un objet et son image.

XV. La réfraction des rayons émanant d'un point lumineux nous a donné une image située sur le rayon qui passe par le centre de la sphère à laquelle appartient la surface réfringente, et nous avons vu quelle relation unit la position du point lumineux à celle de son image.

Si donc on prend dans le plan mené par le premier point lumineux perpendiculairement à son rayon central un second point suffisamment voisin, à une distance h par exemple (*fig.* 13), pour avoir son image on devra le joindre au centre O et prendre sur la ligne ainsi menée des longueurs qui satisfassent à la condition $ff' = \varphi\varphi'$.

φ et φ' n'ont pas changé, f est sensiblement le même que pour le premier point, f' sera donc le même aussi et l'image de ce second point se fera aussi dans un plan perpendiculaire au premier rayon central et mené par le point F'.

Ce plan sera le plan focal conjugué du plan de l'image.

On forme ainsi deux triangles $F'F'_1O$, FF_1O qui sont semblables et donnent

$$\frac{h'}{h} = \frac{OF'}{OF} = \frac{f' + \varphi}{f + \varphi'};$$

d'ailleurs $ff' = \varphi\varphi'$ donne

$$\frac{\varphi}{f} = \frac{f'}{\varphi'} = \frac{f' + \varphi}{f + \varphi'},$$

donc

$$\frac{h'}{h} = \frac{\varphi}{f},$$

expression très-simple du grossissement linéaire.

XVI. Si nous nous reportons à la discussion des positions relatives d'un point lumineux et de son image, et qu'à ce point nous substituions un objet situé dans un plan perpendiculaire au rayon central, nous voyons que l'image de chaque point de l'objet se trouvera dans le plan focal conjugué et sur la ligne qui joint ce point au centre de la sphère qui est ainsi un centre de similitude.

Si donc l'objet et l'image sont de part et d'autre du centre, l'image sera renversée. Elle sera droite dans le cas contraire.

Remarque. — On voit que la position et la grandeur de l'image par rapport à l'objet sont déterminées par $ff' = \varphi\varphi'$, $\frac{h'}{h} = \frac{\varphi}{f}$ et $\frac{\varphi'}{\varphi} = n$, les longueurs ff', $\varphi\varphi'$ étant comptées sur les rayons centraux partant de chacun des points de l'objet.

Ces quatre quantités n'étant liées que par les trois relations ci-dessus, on conçoit qu'il y aura une infinité de surfaces réfringentes qui donneront du même objet une même image située au même lieu.

Ces surfaces pourront être regardées comme équivalentes, mais pour le cas seulement qui a été choisi, à cause de la valeur déterminée de $\frac{h'}{h} = \frac{\varphi}{f}$.

§ 4. Réflexion par une surface sphérique.

XVII. L'étude que nous venons de faire de l'action d'une surface sphérique sur un cône lumineux émanant d'un point ne s'applique pas seulement au cas de la réfraction, mais aussi à celui de la réflexion ; les raisonnements, constructions et relations sont semblables ; et, bien qu'il soit d'usage de séparer entièrement les deux théories de la

formation des images par réfraction et par réflexion, cette dernière théorie est tellement semblable à la première, qu'il nous était difficile de ne pas établir de parallèle.

On peut déduire d'abord de ce qui précède la formation des images par une surface réfléchissante, en remarquant que le rayon réfléchi fait avec la normale un angle supplémentaire de l'angle d'incidence, par conséquent $n = -1$. En introduisant cette valeur de n dans nos résultats, on aura ceux qui conviennent au cas de la réflexion.

Mais il vaut mieux établir directement et par la méthode même que nous avons suivie la formation de l'image par un miroir sphérique.

1° *Réflexion d'un faisceau parallèle.*

XVIII. Supposons un faisceau parallèle tombant presque normalement sur une surface sphérique réfléchissante, les rayons qui le constituent convergent réellement ou virtuellement après réflexion en un point qui est situé à une distance de la sphère égale à la moitié du rayon de celle-ci.

Nous supposerons que les rayons tombent sur la concavité (*fig.* 14). Le rayon incident fait avec la normale l'angle SBO, le rayon réfléchi l'angle OBI = SBO = BOI.

Le triangle OBI est donc isocèle et OI = IB.

Dans des limites d'angles suffisamment restreintes, IA pourra être pris pour IB, et l'on aura AI = OI, c'est-à-dire que tous les rayons parallèles viendront passer au même point I situé sur le milieu de la distance OA comptée sur le rayon central.

XIX. Si les rayons parallèles étaient venus sur la surface convexe suivant S'B (*fig* 15), ils auraient fait au point B les mêmes angles d'incidence et de réflexion que le rayon SB, et par conséquent le point I ainsi déterminé eût été le même, seulement les rayons paraissent tous diverger du point I. Il eût alors été foyer virtuel.

De même que dans le cas de la réfraction, pour des

directions différentes des rayons parallèles, le lieu des foyers sera une surface sphérique ayant O pour centre; mais, dans les petitesses d'angles que nous admettons, les petites portions de cette sphère dont nous ferons usage pourront être regardées comme planes.

2° *Réflexion d'un pinceau lumineux.*

XX. Des rayons émanent non plus d'un point à l'infini, mais d'un point F, et tombent presque normalement à la surface (*fig.* 16).

Soit d'abord une surface de miroir concave.

Un de ces rayons passera par le centre et se réfléchira sur sa propre direction. Un autre rayon FB viendra le couper en un point que nous allons déterminer.

On peut considérer ce dernier rayon comme faisant partie d'un faisceau parallèle à sa direction, et dont le foyer sera en II′ sur la parallèle menée par le centre O à FB. Le rayon FB réfléchi passera donc au point I′; d'ailleurs, il contient le point B; sa marche est donc donnée par BI′ qui coupe au point F′ le rayon AF qui, passant par le centre, s'est réfléchi sur sa propre direction.

Nous pouvons d'ailleurs regarder BF′ comme le rayon incident, et BF comme le rayon réfléchi. Dans ce cas, BF′ pourrait faire partie d'un faisceau parallèle dont I″ (pris sur A″O parallèle à F′B) serait le foyer. Nous aurons ainsi, comme dans le cas de la réfraction, les foyers des rayons marchant dans les deux sens, et les triangles semblables F′II′, OII″ donnent $\frac{II'}{II''} = \frac{F'I}{OI}$; de même, de OII′ et FII″ on déduit

$$\frac{II'}{II''} = \frac{OI}{FI}, \quad \text{d'où} \quad \frac{F'I}{OI} = \frac{OI}{FI},$$

ou

$$ff' = \varphi^2.$$

XXI. On voit d'ailleurs que la construction graphique

sera tout à fait analogue à celle que nous avons donnée pour le cas de la réfraction. Soit FB un rayon incident, on déterminera le petit plan II″; par le point O, on mènera OI′ parallèle à FB; on joindra BI′, ou bien on joindra OI″, et on lui mènera BF′ parallèle ou inversement, si c'est F′B qui est connu.

Pour discuter la marche de F et de son image, on aura recours (*fig.* 17) à une construction semblable à celles que l'on a employées pour la réfraction.

On construira un rayon incident et son rayon réfléchi, et on supposera que le point lumineux se meut sur le rayon incident depuis $-\infty$ jusqu'à $+\infty$, et l'intersection du rayon central qui suit le point avec le rayon réfléchi ou son prolongement donnera le foyer conjugué réel dans le premier cas, virtuel dans le second (1).

XXII. Soit actuellement une surface convexe.

La détermination du foyer conjugué d'un point lumineux par rapport à un miroir convexe se ferait par les mêmes procédés que pour le miroir concave. Mais on arrive très-simplement à faire rentrer cette étude dans la précédente en remarquant qu'en un point quelconque du miroir, un rayon et son prolongement faisant le même angle avec la normale, le rayon réfléchi soit sur la surface convexe, soit sur la surface concave, aura la même direction. Les points de convergence des faisceaux seront donc les

---

(1) Une construction géométrique très-simple (*fig.* 18) donne les positions relatives de F et de F′ dans le voisinage du miroir.

Sur FO que suivra le point F, on détermine I milieu de OA, puis on élève ID perpendiculaire à OA, et d'un point quelconque D pris sur ID on décrit la circonférence passant en O et en A. Le point F étant donné, on le rabat sur la circonférence en G, on tire la corde GIH, et on a

$$GI \times IH = \overline{AI}^2 = \varphi^2.$$

Si $GI = f$, IH sera égal à f'; et se rappelant que f et f' sont toujours du même côté par rapport à I, on rabattra H en F′.

Si le point lumineux était en F_1, on trouverait de même que son image serait en F.

mêmes dans les deux cas, avec cette seule différence que, lorsque l'image sera réelle dans le miroir concave, elle sera virtuelle dans le miroir convexe, et réciproquement (1).

En conséquence, les positions relatives seront :

F à $-\infty$. F' au foyer principal virtuel.	F s'approche du miroir. F' s'en approche aussi.	F et F' se confondent en A.

F virtuel et continuant vers la droite. F' réel s'éloigne vers la gauche.	F au foyer principal. F' à $+\infty$ puis à $-\infty$.

F tend vers le centre. F' y revient.	F et F' se confondent en O.	F tend vers $+\infty$. F' tend vers le foyer principal.

XXIII. La relation de grandeur entre l'objet et son image s'établira comme pour le cas de la réfraction.

Soient, en effet (*fig.* 19), deux points lumineux F, F_1 situés sur une même perpendiculaire à FO, leur image $F'F'_1$ sera aussi sensiblement perpendiculaire à cette même ligne, et la similitude des triangles FF_1O, $F'F'_1O$ donnera

$$\frac{h'}{h} = \frac{F'O}{FO} = \frac{\varphi - f'}{f - \varphi},$$

et, à cause de $ff' = \varphi^2$, on aura la même expression du grossissement linéaire

$$\frac{h'}{h} = \frac{\varphi}{f}.$$

On voit que le centre du miroir est un centre de similitude directe, et on sait d'ailleurs que le point où l'axe perpendiculaire à l'objet perce le miroir est un centre de similitude inverse.

RÉFRACTIONS SUCCESSIVES PAR DES SURFACES SPHÉRIQUES.

§ 1. Cas général.

XXIV. Nous avons vu que l'effet de la réfraction par une surface est de transformer le cône de rayons émanant

(1) L'image sera réelle dans le cas du miroir convexe, lorsque l'objet sera virtuel et situé entre le foyer et la surface, comme cela se présente dans le télescope de Cassegrain.

réellement ou virtuellement d'un point lumineux, en un autre cône dont les rayons, après avoir convergé vers un nouveau point dont nous avons déterminé la position, continuent leur route et sont identiquement dans les mêmes conditions que s'ils avaient leur origine en ce nouveau point. On peut donc faire abstraction du premier point et de la surface réfringente pour ne plus s'occuper que du second et du faisceau qui en émane. C'est de cette manière que l'on doit entendre qu'il est l'image du premier.

Si la réfraction doit avoir lieu par une seconde surface, on sera donc exactement dans les mêmes conditions que précédemment pour la première. On joindra le nouveau point lumineux, image du premier, au centre de courbure de cette seconde surface, et on trouvera la position d'un nouveau point qui sera l'image du second et par conséquent du premier, et ainsi de suite. Et nous remarquerons qu'il suffit toujours de trouver la marche de deux quelconques des rayons du faisceau. Leurs points de rencontre seront toujours les points de convergence du faisceau tout entier.

Chaque nouvelle surface apportera avec elle ses valeurs de φ et de φ'; quant à f, il dépendra de la valeur de f' trouvée pour la surface précédente, combinée avec la distance entre les deux surfaces; le nouvel f' sera donné par la relation $ff' = \varphi\varphi' = \frac{nR^2}{(n-1)^2}$, et on continuera ainsi jusqu'à la dernière surface, et on aura le lieu de la dernière image par rapport aux quantités qui caractérisent chaque surface et à son écartement de la précédente.

Si, au lieu d'un point lumineux unique, on a un objet, les grandeurs de ses images successives se détermineront de la même manière par la relation $\frac{h'}{h} = \frac{\varphi}{f}$, en ayant soin de tenir compte du sens dans lequel varie la réfraction.

XXV. Nous pouvons arriver à résoudre le même problème par le procédé graphique indiqué plus haut.

Soient, en effet, AB (*fig.* 20) la première surface, I le foyer où se concentrent, après leur réfraction dans le second milieu, les rayons qui étaient parallèles dans le premier. Le rayon F_1B réfracté s'obtiendra en menant Oi parallèle à FB jusqu'à la rencontre de la perpendiculaire Ii, et joignant Bi que l'on prolongera jusqu'à la rencontre en F_1 du rayon central FO qui a passé sans déviation.

Le foyer des rayons, après la première réfraction, sera donc F_1. Mais le rayon BF_1 rencontre la deuxième surface en B_1; et pour trouver l'effet de la réfraction par cette deuxième surface, on supposera indéfinis les milieux qu'elle sépare. On pourra alors regarder le rayon BB_1 comme émanant du point i_1 appartenant au plan focal principal des rayons qui seront parallèles dans le troisième milieu; la deuxième réfraction lui donnera donc une direction parallèle à O_1i_1. Il n'y a donc qu'à mener B_1F_2 parallèle à O_1i_1, et le point F_2, qui appartient d'ailleurs au rayon OO_1, qui, passant par les deux centres, n'est pas dévié, est le foyer après deuxième réfraction.

XXVI. Nous avons supposé que le premier point lumineux appartenait à l'axe commun à toutes les surfaces.

La construction s'applique aussi bien (*fig.* 21) au cas où le point est hors de l'axe.

Soient F ce point, FB un rayon qui rencontre la première surface en B. Le point B appartiendra au rayon réfracté; pour avoir un second point, nous menons Oi parallèle à FB, puis nous joignons Bi, qui va rencontrer le rayon central FO en F_1, foyer après première réfraction. Le rayon BF_1 rencontre en B_1 la deuxième surface; on a donc un point du rayon réfracté deux fois. BF_1 peut être supposé émaner du point i_1 de son parcours, et après réfraction dans le troisième milieu, il serait parallèle à O_1i_1; il faut donc, pour avoir sa marche après deux réfractions,

mener B_1F_2 parallèle à $O_1 i_1$ jusqu'à la rencontre en F_2 du rayon F_1O_1 mené par le centre de courbure de la deuxième surface, et qui, par conséquent, appartient au faisceau et n'est pas dévié. F_2 est encore ici le foyer de F_1 dans le troisième milieu.

Dans le cas où les surfaces A et A_1 seraient concaves vers le premier et le troisième milieu, le raisonnement et la construction seraient les mêmes.

XXVII. On continuerait à opérer de même sur autant de surfaces qu'il serait nécessaire; on joindrait toujours le dernier foyer obtenu F_n au centre O_n de la surface suivante : c'est sur cette ligne que se trouverait le nouveau foyer. Pour l'obtenir on joindrait ce même centre O_n au point de rencontre d'un autre rayon avec le plan focal de l'avant-dernier milieu en i_n, et par le point B_n, où ce rayon a percé la nouvelle surface, on mènerait une parallèle B_nF_{n+1} à cette dernière ligne : ce serait la marche du rayon dans ce dernier milieu, et il couperait le rayon central que nous avons mené au foyer cherché F_{n+1}.

Les indications qui précèdent ont pour but de montrer la généralité de la méthode et d'indiquer le parti que l'on en pourra tirer lorsque les autres considérations théoriques feront défaut; mais elles ne pourront donner de résultats vraiment utiles et profitables à la science qu'autant qu'on les appliquera à des idées puisées dans le cœur même des questions à résoudre.

§ 2. Cas d'une lentille.

XXVIII. D'après cela, nous limiterons l'étendue de la question et nous considérerons d'abord le cas, que réalise la pratique, d'une lentille dont les deux faces sphériques ont leur centre sur l'axe du cylindre qui en forme les bords, et, nous rappelant l'importance que possèdent dans la théorie de Gauss les rayons qui, à leur émergence, redeviennent parallèles à leur direction première, nous allons

chercher à retrouver les conditions qui permettent de les obtenir facilement.

XXIX. En nous reportant à la construction de la *fig.* 20, qui nous donne la marche d'un rayon deux fois réfracté, nous voyons que Oi est parallèle au rayon incident, $O_1 i_1$ au rayon réfracté deux fois, et que le rayon réfracté une fois est donné par ii_1, qu'il entre en B dans le milieu compris entre les deux surfaces réfringentes pour en sortir en B_1. Si donc nous voulons que le rayon incident et le rayon réfracté deux fois soient parallèles, nous mènerons deux parallèles par les centres O et O_1, et nous joindrons entre eux leurs points de rencontre ii_1 avec les plans focaux II_1, qui sont à l'intérieur du milieu formant la lentille, et les intersections BB_1 seront les points par lesquels le rayon entre dans la lentille et en sort. Il faudra donc, par ces points, mener des parallèles à Oi et à $O_1 i_1$ pour avoir le rayon incident et le rayon émergent.

La ligne ii_1 (*fig.* 22), qui donne la marche du rayon dans l'intérieur de la lentille, coupe l'axe en un point jouissant de la propriété très-importante d'avoir une position indépendante de la direction de Oi et de $O_1 i_1$ (c'était le centre optique de la théorie ancienne). En effet, les triangle LOi, $LO_1 i_1$ sont semblables et donnent

$$\frac{OL}{O_1L}=\frac{Oi}{O_1i_1}=\frac{iI}{i_1I_1}=\frac{OI}{O_1I_1},$$

ou

$$\frac{OL}{O_1L}=\frac{\varphi}{\varphi_1}.$$

Appelons $OO_1 = D$, cela nous donnera

$$\frac{OL}{OL+O_1L}=\frac{OL}{D}=\frac{\varphi}{\varphi+\varphi_1},$$

ou

$$OL=D\frac{\varphi}{\varphi+\varphi_1};$$

de même,

$$O_1L = D\frac{\varphi_1}{\varphi+\varphi_1}.$$

XXX. Tous les rayons qui, après être entrés dans la lentille, en sortent suivant une direction parallèle, passent donc au point L dans l'intérieur de la lentille. Leur ensemble peut donc être regardé comme formant un cône lumineux qui, après avoir convergé au point L, en divergera ensuite. La partie convergente sera née de la réfraction des rayons incidents par la première surface, ou, en renversant la marche de la lumière, donnerait naissance, par la réfraction à cette surface, au cône des rayons incidents. La portion divergente réfractée à la seconde surface engendrera le cône de rayons émergents qui sont parallèles aux premiers. En d'autres termes, si un rayon passe par le sommet du cône des rayons incidents, il passera après une réfraction par le point L et sortira de la lentille suivant une direction parallèle à la première, et qui passe au sommet du cône des rayons émergents.

Les sommets de ces cônes qui sont les foyers conjugués du point L par rapport aux deux surfaces offrent donc cette particularité très-remarquable, qu'à tout rayon incident passant par le premier correspond un rayon émergeant parallèlement du second.

Il y a identité entre ces deux points et les points principaux de Gauss, dans le cas seulement où les milieux extrêmes sont identiques ; mais ils jouissent de plus des mêmes propriétés dans le cas où les milieux extrêmes sont quelconques. M. Listing les a appelés *points nodaux*.

XXXI. Pour déterminer leur position, nous remarquerons (*fig.* 23) la similitude des triangles LPB, LOI d'une part, et de LAB, L*i*I de l'autre, ce qui donne

$$\frac{LP}{OL}=\frac{LB}{Li}=\frac{LA}{LI} \quad \text{ou} \quad \frac{LP}{LA}=\frac{LO}{LI}.$$

Si donc on rapporte la position de P au point L, on trouve que le point P partage la distance de L à la surface dans le même rapport que le centre O partage lui-même la distance du même point L au plan focal I.

Pour rapporter P au centre O, ainsi qu'on l'a fait pour L, on a la proportion

$$\frac{LP}{LA} = \frac{LO}{LI},$$

qui donne

$$\frac{LP + LO}{LA + LI} \quad \text{ou} \quad \frac{OP}{AI} = \frac{LO}{LI};$$

mais

$$\frac{LO}{LO_1} = \frac{Li}{Li_1} = \frac{LI}{LI_1},$$

d'où

$$\frac{LO}{LO + LO_1} = \frac{LI}{LI + LI_1},$$

d'où enfin

$$\frac{OP}{AI} = \frac{OO_1}{II_1}.$$

La distance du centre au nœud de la première surface est à la distance des centres comme la distance de cette surface à son foyer principal intérieur est à l'écartement des plans focaux intérieurs.

On aura donc

$$OP = D\frac{n\varphi}{\varphi + \varphi_1 + D}, \qquad O_1P' = D\frac{n_1\varphi_1}{\varphi + \varphi_1 + D}.$$

(On remarquera que $\varphi + \varphi_1 + D = II_1$, c'est-à-dire la distance des foyers intérieurs des deux surfaces.)

Si l'on veut avoir la distance PP_1, on aura, d'après ce qui précède,

$$\frac{LP}{LA} = \frac{LO}{LI} \quad \text{et} \quad \frac{LP'}{LA_1} = \frac{LO_1}{LI_1};$$

mais nous savons que

$$\frac{LO}{LO_1} = \frac{LI}{LI_1} \quad \text{ou} \quad \frac{LO}{LI} = \frac{LO_1}{LI_1}.$$

Les quatre rapports sont donc égaux, et en les additionnant

$$\frac{LP + LP'}{LA + LA_1} = \frac{LO + LO_1}{LI + LI_1}, \quad \text{ou} \quad \frac{PP'}{AA_1} = \frac{OO_1}{II_1}.$$

On voit que la distance des points nodaux est à l'épaisseur de la lentille comme la distance des centres est à l'écartement des plans focaux II_1 (1).

XXXII. L'importance des points nodaux n'est pas moindre dans la méthode que nous suivons que dans la forme analytique employée par Gauss.

Si l'on se reporte en effet à la théorie de la réfraction et de la formation des images par une seule surface, on voit qu'on a pu l'établir facilement en se basant sur la propriété que possède le rayon passant par le centre ou rayon central de ne subir aucune déviation. Puis, la recherche d'un second rayon appartenant au même pinceau, c'est-à-dire émanant du même point que lui, a fait trouver leur point de rencontre après réfraction, ou (ce point étant le même

---

(1) Si on veut calculer PP' en fonction de $RR_1\, nn_1\, e$, on aura

$$PP' = \frac{e(R + R_1 - e)}{R + R_1 - e + \varphi + \varphi_1} = \frac{e(R + R_1 - e)}{\frac{n}{n-1} R + \frac{n_1}{n_1 - 1} R_1 - e},$$

si

$$e = 0, \quad PP' = 0,$$

si

$$R + R_1 = e, \quad PP' = 0,$$

$e > R + R_1$ le numérateur est négatif, le dénominateur > 0 et PP_1 négatif; si

$$\frac{n}{n-1} R + \frac{n_1}{n_1 - 1} R_1 = e, \quad PP' = \infty.$$

Ceci résulte de la discussion de la relation

$$PP' = \frac{e(R + R_1 - e)}{\frac{n}{n-1} R + \frac{n_1}{n_1 - 1} R_1 - e},$$

que l'on peut écrire

$$y = \frac{x(a - x)}{b - x} \quad \text{ou} \quad y = x + b - a + \frac{b(b - a)}{x - b},$$

qui représente une hyperbole facile à discuter.

pour tous les rayons du même pinceau) le foyer conjugué du premier point. On a ainsi déterminé le foyer des rayons parallèles au rayon central d'abord, et ensuite le foyer des rayons qui émanent d'un quelconque de ses points.

Les points nodaux jouissent d'une propriété analogue à celle que possède le centre pour une seule surface et nous offriront dès lors les mêmes ressources. C'est pourquoi il convenait de rapporter, ainsi que nous l'avons fait, leur position à celle des centres O et O_1 des surfaces qui terminent la lentille; et, pour la même raison, nous suivrons pour les lentilles la même marche que nous avons suivie pour une seule surface.

Foyer des rayons parallèles.

XXXIII. Nous déterminerons d'abord le foyer des rayons parallèles. Il nous suffit de connaître la marche de deux rayons du faisceau; ils doivent passer tous les deux au foyer et leur intersection nous donnera ce point.

L'un de ces rayons (*fig.* 24) passe au point P et émerge parallèlement de P′ suivant P′H. Un autre rayon parallèle au premier passe par le centre de la première surface : il n'est pas dévié par elle et contient en *i* sur le plan focal intérieur I le foyer des rayons après la première réfraction. Celui des rayons parallèles qui, après la première réfraction, passe par le centre O_1 de la deuxième surface et par le point *i*, rencontrant celle-ci normalement, n'est pas dévié par elle et passe ainsi au foyer des rayons deux fois réfractés. Sa rencontre avec le rayon principal P′H donne donc le foyer cherché. $B_1 j$ est le rayon BB_1 après la deuxième réfraction.

XXXIV. La distance du point *j* au point P′ se trouvera facilement par la considération des triangles semblables $O_1P'j$ et $OO_1 i$ qui donnent

$$\frac{P'j}{Oi} = \frac{O_1P'}{O_1O} \quad \text{ou} \quad \frac{P'j}{\varphi} = \frac{D\varphi'_1}{\varphi + \varphi_1 + D} : D = \frac{\varphi'_1}{\varphi + \varphi_1 + D},$$

ou encore, en multipliant membre à membre, les égalités

$$\frac{P'J}{O_1P'} = \frac{Oi}{OO_1} \quad \text{et} \quad \frac{O_1P'}{A_1I_1} = \frac{OO_1}{II_1},$$

et réduisant,

$$\frac{P'J}{A_1I_1} = \frac{OI}{II_1},$$

d'où enfin

$$P'J = \frac{\varphi\varphi'_1}{\varphi + \varphi_1 + D} = \frac{n_1\varphi\varphi_1}{\varphi + \varphi_1 + D}.$$

On aurait de même

$$PJ' = \frac{\varphi_1\varphi'}{\varphi + \varphi_1 + D} = \frac{n\varphi\varphi_1}{\varphi + \varphi_1 + D}.$$

Ces deux distances seraient égales si l'on avait $\frac{\varphi'_1}{\varphi_1} = \frac{\varphi'}{\varphi}$, c'est-à-dire si les milieux extrêmes étaient identiques.

Dans tous les cas, on a, entre les quantités P'J que nous désignerons par Φ et PJ par Φ', les relations

$$\frac{\Phi}{\Phi'} = \frac{n_1}{n} \quad \text{et} \quad \Phi \pm \Phi' = \frac{(n_1 \pm n)\varphi\varphi}{\varphi + \varphi_1 + D},$$

enfin

$$\Phi\Phi' = \frac{nn_1\overline{\varphi\varphi_1}^2}{\overline{\varphi + \varphi_1 + D}}.$$

En fonction de RR_1nn_1c on a

$$\Phi = \frac{\frac{n_1}{(n_1 - 1)(n - 1)}RR_1}{\frac{R}{n - 1} + \frac{R_1}{n_1 - 1} + R + R_1 - e}$$

ou

$$\Phi = \frac{\frac{n_1}{(n - 1)(n_1 - 1)}RR_1}{\frac{nR}{n - 1} + \frac{n_1R_1}{n_1 - 1} - e}.$$

Ces distances sont indépendantes de la direction du fais-

ceau parallèle, J est donc sur une surface sphérique décrite de P_1 comme centre, et J_1 sur une autre dont P sera le centre. A cause de leur petitesse, ces surfaces seront regardées comme des plans auxquels nous conserverons le nom donné par Gauss de *plans focaux*.

Tous les points de ces plans jouiront évidemment de cette propriété, que les rayons qui émaneraient de l'un d'eux sortiraient tous de la lentille suivant une direction parallèle à la ligne joignant ce point au point nodal correspondant.

Réfraction d'un pinceau conique.

XXXV. Le foyer des rayons émanant d'un point situé à une distance finie nous sera donné par la rencontre de deux rayons du pinceau convenablement choisis.

Supposons d'abord (*fig.* 25) le point lumineux situé sur la ligne des centres des surfaces ou sur l'axe de la lentille. Le rayon central rencontrera normalement les deux surfaces et ne sera pas dévié.

Soit pris un second rayon du faisceau suivant FB. Pour connaître sa marche après réfraction, on regardera le rayon FB comme appartenant à un faisceau parallèle qui formera son foyer au point j, déterminé en menant $P'j$ parallèle à FB; le rayon réfracté passe donc au point j. On peut d'ailleurs considérer FB comme appartenant à un faisceau ayant son sommet au point j' où il rencontre le plan focal J'. Ces rayons sortiront de la lentille parallèles entre eux et par conséquent au rayon $j'P$; mais celui-ci à sa sortie de la lentille a une direction $P'D$ qui lui est parallèle; le rayon FB sera donc parallèle à cette direction quand il en sortira. Il suffit donc de mener par le point j une parallèle à $P'D$ pour avoir la marche du rayon cherché. Ce rayon coupera l'axe au point F_1 qui sera le foyer des rayons émanant du point F.

La relation entre les distances des points F et F' se dé-

terminera par la comparaison des triangles semblables Fj'J', P'jJ d'une part et j'J'P, jJF' de l'autre qui donnent

$$\frac{\mathrm{FJ}_1}{\mathrm{PJ}} = \frac{j'\mathrm{J}'}{j\mathrm{J}} = \frac{\mathrm{J}_1\mathrm{P}}{\mathrm{JF}'}.$$

En appelant f, f' les distances du point lumineux et de son image aux plans focaux correspondants, cette relation s'écrit

$$\frac{f}{\Phi} = \frac{\Phi'}{f'} \quad \text{ou} \quad ff' = \Phi\Phi',$$

comme dans le cas d'une seule surface.

XXXVI. Les mêmes raisonnements sont applicables et les mêmes relations subsistent lorsque le point est situé hors de l'axe.

Dans ce cas (*fig.* 26), on substitue simplement au rayon passant par la ligne des centres le rayon nodal FPP'J partant du point F, et on cherche le point de rencontre du second rayon avec celui-ci.

Les triangles semblables Fj'J', PjJ d'une part, j'J'P, jJF$_1$ de l'autre donnent

$$\frac{\mathrm{FJ}'}{\mathrm{PJ}} = \frac{\mathrm{J}'\mathrm{P}}{\mathrm{JF}} \quad \text{ou} \quad ff' = \Phi\Phi'.$$

Nous avons choisi notre point lumineux au delà de J'; si nous le prenons entre J' et P, les raisonnements, constructions et relations sont les mêmes, ainsi que l'indique la *fig.* 32, *Pl. II,* dans laquelle le point lumineux est en F et son image virtuelle en F'.

Discussion.

XXXVII. La discussion pourra se faire par un procédé analogue à celui que nous avons suivi pour l'action d'une seule surface réfringente ou réfléchissante.

Nous ferons la construction qui donne la marche d'un rayon hors de l'axe avant et après réfraction; puis nous prendrons le point lumineux sur le rayon incident, et,

l'image devant se trouver à la fois sur le rayon réfracté et sur le rayon sans déviation émanant du point lumineux, on joindra celui-ci au premier point nodal et on mènera par le second une parallèle qui par son intersection avec le rayon réfracté donnera l'image.

En faisant parcourir au point lumineux toute la longueur du rayon incident depuis $-\infty$ jusqu'à $+\infty$, on aura aussi toutes les positions correspondantes de l'image.

La *fig.* B, *Pl. VII*, donne le résultat de la discussion.

Point et plan remarquables.

XXXVIII. Dans cette étude, nous serons amenés à reconnaître l'existence d'un point de l'axe qui, de même que le sommet d'une surface réfringente, contient à la fois le point lumineux et son image, et le plan perpendiculaire à l'axe qui passe par ce point présente cette particularité remarquable que tout point qui y est contenu a son image dans le même plan.

Cette propriété avait été reconnue analytiquement par Bravais (1) dans le système de lentilles qui constitue la lunette astronomique accommodée pour une distance infinie de la vision distincte. C'est par extension de cette propriété au cas de toute lentille ou de tout système de lentilles que nous avons donné à ce point et à ce plan le nom de *point et plan de Bravais*.

La détermination du point se fera par cette simple considération que la somme des distances f et f' est égale à l'écartement des plans focaux, c'est-à-dire que

$$f + f' = \Phi + \Phi' + \Delta,$$

en appelant Δ l'écartement $\frac{eD}{\varphi + \varphi_1 + D}$ des points nodaux; d'ailleurs, $ff' = \Phi\Phi'$.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIII, p. 4?8.

La construction sera donc la suivante : A partir de J_1, on prendra $J_1K = \Phi + \Phi'$ (*fig.* 27), on décrira sur cette ligne comme diamètre une demi-circonférence qui coupera au point H la perpendiculaire élevée en P. On aura $\overline{HP}^2 = \Phi\Phi'$, puis sur $J'J = \Phi + \Phi' + \Delta$ on décrira une demi-circonférence, et en menant GHG' parallèle à l'axe et abaissant la perpendiculaire GD, on aura

$$J'D \times DJ \quad \text{ou} \quad ff' = \overline{GD}^2 = \overline{HP}^2 = \Phi\Phi'.$$

Le point D est donc le point cherché. Il y aura, comme on le voit, deux solutions.

Si le point lumineux est en d, son image d' sera sur le même plan perpendiculaire à l'axe. En effet, pour avoir l'image, on construira d'abord la marche d'un rayon Fd avant et après réfraction, puis par les points P, P' on mènera les parallèles Pd et P'd' jusqu'à la rencontre du rayon incident par Pd et du rayon réfracté par P'd'. d' étant le point de rencontre de deux rayons partant du point d est le foyer du pinceau émanant de ce point. Or, les triangles Pdj', $P'd'j$ sont semblables et donnent

$$\frac{j'd}{P'j} = \frac{j'P}{jd'}.$$

Appelons D' la projection de d' supposée différente de D projection de d. On a, par suite du parallélisme des lignes qui forment chacun des rapports précédents,

$$\frac{J'D}{P'J} = \frac{J'P}{JD'}.$$

Mais le point D est déterminé par la relation

$$\frac{J'D}{P'J} = \frac{J'P}{JD},$$

qui exprime qu'il est lui-même son image. On a donc $JD' = JD$, c'est-à-dire que les points D et D' se confondent. d et d' sont donc dans le même plan perpendiculaire à l'axe.

Pour obtenir par le calcul la position du point D, on remarquera que la somme de ses distances aux plans J et J′ est égale à l'écartement de ces deux plans, c'est-à-dire à $\Phi + \Phi' + \Delta$, et qu'en appelant f et f' les distances à ces plans, on a donc

$$f + f' = \Phi + \Phi' + \Delta,$$

et

$$ff' = \Phi\Phi'.$$

De la première équation on tire

$$f' = \Phi + \Phi' + \Delta - f,$$

d'où

$$ff' = \Phi\Phi' = (\Phi + \Phi' + \Delta)f - f^2,$$

ou

$$f^2 - (\Phi + \Phi' + \Delta)f + \Phi\Phi' = 0\,;$$

de là

$$f = \frac{\Phi + \Phi' + \Delta \pm \sqrt{(\Phi + \Phi' + \Delta)^2 - 4\Phi\Phi'}}{2}$$

ou

$$f = \frac{\Phi + \Phi' + \Delta \pm \sqrt{(\Phi - \Phi')^2 + \Delta^2 + 2\Delta(\Phi + \Phi')}}{2}.$$

On a ainsi les deux solutions que donne la construction.

La discussion mettra aussi en évidence cette particularité que le point P a son image en P′. En effet, dans ce cas, $f = \Phi'$ d'où $f' = \Phi$. De plus, l'image d'un point situé dans le plan P a son image dans le plan P′. Celle de B sera en B_1.

Relation de grandeur entre l'image et l'objet.

XXXIX. Nous avons vu que pour obtenir la position de l'image d'un point lumineux (*fig.* 28), on joindra ce point au point P, par P′ on mènera une parallèle sur laquelle on prendra une longueur qui satisfasse à la relation $ff' = \Phi\Phi'$.

Si à la même distance de P et dans le voisinage du premier point, on en prend un second, son image sera à la même distance de P′ que l'image du premier point, et, à cause de la petitesse des angles employés, on considérera ces points et leurs images comme appartenant à des plans focaux conjugués perpendiculaires à l'axe.

Ici, comme dans le cas d'une surface réfringente, le rapport de la distance h' des deux images à la distance h des deux points lumineux se présente sous la forme très-simple de $\frac{\Phi}{f}$.

En effet, les deux triangles PFF, P′F′F′ donnent

$$\frac{h'}{h} = \frac{P'F'}{PF} = \frac{\Phi + f'}{\Phi' + f},$$

et à cause de

$$\frac{\Phi}{f} = \frac{f'}{\Phi'} = \frac{\Phi + f'}{\Phi' + f},$$

il vient

$$\frac{h'}{h} = \frac{\Phi}{f} \quad \text{ou} \quad h' = \Phi \frac{h}{f} = \Phi \operatorname{tang} \alpha,$$

quelles que soient les valeurs que peuvent prendre h et f.

Centre de similitude.

XL. Si l'on joint un point de l'objet situé en F à son image située en F′, la droite menée coupe l'axe en un point dont les distances à P et à P′ sont proportionnelles à $\frac{\Phi + f'}{\Phi' + f}$ ou à $\frac{\Phi}{f}$. La position de ce point d'intersection est indépendante de celle du point lumineux choisi; il est donc un centre de similitude. Mais la relation qui le détermine variant avec f tandis que Φ est contant, il en résulte que ce centre varie lui-même de position en même temps que l'objet se déplace.

Leur position relative se détermine facilement par les considérations suivantes.

Soit F' (*fig.* 29) un point lumineux et F'_1 son image obtenue, comme nous l'avons vu, en menant $F'_1 P'$ parallèle à $F'P$ jusqu'à la rencontre du rayon réfracté prolongé, si cela est nécessaire. Abaissons les perpendiculaires $F'_1 F_1$, $F'F$; la similitude des triangles donne

$$\frac{CP'}{CP} = \frac{CF'_1}{CF'} = \frac{h'}{h} = \frac{\varphi}{f}.$$

Le rapport des distances de C *aux nœuds de réfraction et d'incidence est égal au grossissement linéaire, ou au rapport de ses distances à l'image et à l'objet.*

XLI. Enfin, dans le but de chercher à assimiler l'action d'une lentille à celle d'une surface sphérique simple dans laquelle le centre de similitude jouerait le rôle de centre de courbure, on peut chercher le lieu des points d'intersection des rayons incidents correspondant à une position déterminée du point lumineux avec la direction que leur donne la réfraction par la lentille.

On voit facilement, par la comparaison de triangles semblables (*fig.* 30), qu'en appelant a et b les distances du pied de la perpendiculaire abaissée du point d'intersection au point lumineux F et à son image, on a

$$\frac{a}{f} = \frac{h}{z''}, \quad \frac{\varphi'}{b} = \frac{z''}{h},$$

d'où, en multipliant membre à membre,

$$\frac{a}{b} \times \frac{\varphi'}{f} = 1,$$

d'où

$$\frac{a}{b} = \frac{f}{\varphi'}.$$

Le rapport $\frac{a}{b}$ est indépendant du rayon, le lieu cherché est donc le plan perpendiculaire à l'axe. Il varie, comme on le voit, avec la distance f du point lumineux.

Ce plan jouit des mêmes propriétés qu'une surface ré-

fringente simple, mais on ne peut pas le considérer comme la surface sphérique dont le centre de similitude serait le centre, car si $\varphi = \varphi'$, ce qui aura lieu pour le cas des milieux extrêmes identiques, le centre de similitude sera dans le plan considéré, ce qui donnerait à la fois une surface plane et un rayon nul.

Sans chercher à établir d'équivalence, nous nous contenterons de profiter, en cas de besoin, des propriétés de ce plan que l'on appellera le *plan réfracteur de la lentille.*

XLII. Il peut être utile aussi de trouver la hauteur z' à laquelle le rayon réfracté perce le plan P′ lorsqu'on connaît la hauteur z à laquelle le rayon incident rencontre le plan P. On a, pour cela,

$$\frac{z}{h} = \frac{f + \varphi'}{a}, \quad \frac{h}{z'} = \frac{b}{f' + \varphi},$$

d'où, en multipliant,

$$\frac{z}{z'} = \frac{f + \varphi'}{f' + \varphi} \times \frac{b}{a} = \frac{f}{\varphi} \times \frac{\varphi'}{f} = \frac{\varphi'}{\varphi}.$$

La ligne BB′ va couper l'axe en un point tel, que le rapport de ses distances à P et P′ égale $\frac{\varphi'}{\varphi}$. Ceci donne un moyen pratique de construire le rayon réfracté, car B étant connu, on détermine immédiatement B_1 et on joint jB_1, comme dans le cas d'une surface unique.

Si $\varphi = \varphi'$, $z = z'$, le rayon chemine dans la lentille parallèlement à l'axe, les points nodaux se confondent avec les points principaux de Gauss, ce que l'on savait déjà.

RÉFRACTION PAR UN SYSTÈME DE LENTILLES.

§ 1. Système de deux lentilles quelconques.

XLIII. Nous avons d'abord considéré une surface, puis une lentille, et nous avons toujours déterminé la position de l'image d'un point lumineux dans le dernier milieu en

cherchant le point où un rayon quelconque du pinceau qui en émane vient après les réfractions successives couper un rayon sans déviation appartenant au même pinceau.

Dans le cas de deux lentilles, il est aisé de voir que l'on retrouvera ces deux points nodaux qui nous ont été d'un si grand secours pour la résolution de notre problème.

En effet, si nous concevons un point lumineux L dans l'intérieur de notre système, ce point pourra être considéré comme émettant un double cône de rayons dirigés, l'un dans le sens suivant lequel nous prenons la marche ordinaire des rayons, l'autre en sens contraire. Les réfractions subies par le double cône dans ses deux directions le transformeront en deux autres cônes dont le rapport des angles d'ouverture dépendra de la position du point L dans le système.

Une discussion facile, soit analytique, soit géométrique, montre qu'il y aura toujours une position de ce point pour laquelle les angles de ces cônes seront égaux. Donc, par réciprocité de marche, un rayon quelconque entrant dans le système par le sommet du premier cône en émergera parallèlement par le sommet du second. Ces deux sommets jouissent donc de la propriété caractéristique des points nodaux.

XLIV. Pour les trouver, nous suivrons une marche identique à celle qui nous a permis de trouver ces mêmes points dans le cas d'une lentille.

On sait que, si, par le deuxième point nodal P′ (*fig.* 31, *Pl. VII*) d'une lentille, on mène une parallèle à un rayon incident, elle rencontrera le plan focal J en un point j qui appartiendra au rayon réfracté par cette lentille.

Si, de même, par P_1 on mène une parallèle au rayon définitivement réfracté, le point j_1, où elle coupe le plan J_1, appartiendra aussi au rayon qui, dans l'intérieur du système, suivra la route jj_1, et au dehors sera successivement parallèle aux deux directions choisies.

Si donc nous voulons que le rayon incident et le rayon

définitivement réfracté soient parallèles, il faut que Pj et $P_1 j_1$ soient parallèles.

Si cette condition est remplie, les deux triangles $P'Lj$ et $P_1 L j_1$ sont semblables et donnent

$$\frac{P'L}{P_1 L} = \frac{P'j}{P_1 j_1} = \frac{P'J}{P_1 J_1} = \frac{\Phi}{\Phi_1},$$

d'où

$$\frac{P'L}{P' P_1} = \frac{\Phi}{\Phi + \Phi_1},$$

et, en appelant δ la distance $P'P_1$ des plans nodaux intérieurs au système, il vient

$$P'L = \delta \frac{\Phi}{\Phi + \Phi_1},$$

de même

$$P_1 L = \delta \frac{\Phi_1}{\Phi + \Phi_1}.$$

La position du point L est donc indépendante de la direction des rayons qui, en dehors du système, doivent être parallèles; donc, réciproquement, tout rayon qui, dans l'intérieur du système, passe au point L, a des directions parallèles au dehors.

Les rayons passant par le point L forment, par leur ensemble, le double cône dont il a été question, et les deux cônes dans lesquels il est transformé par les actions réfringentes des deux lentilles déterminent, par leur sommet, la position des points nodaux.

Pour avoir, comme dans le cas d'une lentille unique, leur distance aux points auxquels on a déjà rapporté L, on écrira que chacun d'eux est le foyer conjugué de L par rapport à une des lentilles (1).

(1) La *fig.* 32 rappelle la construction qui donnerait les positions relatives d'un point lumineux F situé en deçà du plan focal principal et de son image F'.

Par conséquent (*fig.* 33)

$$J'N \times JL = \Phi\Phi',$$

ou

$$(J'P + PN)(JP' - P'L) = \Phi\Phi',$$

$$(\Phi' + PN)(\Phi - P'L) = (\Phi' + PN)\left(\Phi - \frac{\delta\Phi}{\Phi + \Phi_1}\right) = \Phi\Phi',$$

ce qui donne

$$PN = \delta\frac{\Phi'}{\Phi + \Phi_1 - \delta},$$

de même

$$P_1N' = \delta\frac{\Phi'_1}{\Phi + \Phi_1 - \delta}.$$

$\Phi + \Phi_1 - \delta$ est la distance des plans focaux intérieurs au système.

On arriverait au même résultat par la comparaison des triangles semblables $J'j'N$, PBN d'une part, et $J'j'P$, $P'B_1L$ de l'autre, qui donne

$$\frac{J'j'}{PB} = \frac{J'N}{PN} \quad \text{et} \quad \frac{J'j'}{P'B_1} = \frac{J'P}{P'L},$$

d'où

$$\frac{P'B_1}{PB} \quad \text{ou} \quad \frac{\Phi}{\Phi'} = \frac{J'N}{\Phi'} \times \frac{P'L}{PN}.$$

On a donc, en remplaçant $J'N$ par $\Phi' + NP$, $P'L$ par sa valeur et composant,

$$\frac{PN}{\Phi'} = \frac{\delta}{\Phi + \Phi_1 - \delta} = \frac{P_1N'}{\Phi'_1}.$$

Remarque. — Lorsque deux lentilles ont leur plan de Bravais en coïncidence, NN'L et le centre de similitude se confondent, et pour toute image ou objet réel, L est le centre optique de l'ancienne théorie. Si elles sont plus éloignées, les nœuds sont croisés, et si elles sont plus rapprochées, les nœuds sont placés comme dans une seule lentille ordinaire.

Détermination du foyer des rayons parallèles.

XLV. Pour trouver le foyer des rayons parallèles dans le système de deux lentilles, nous remarquerons que l'un de ces rayons passant par le nœud N émergera parallèlement du système par le nœud N', et qu'il contiendra le foyer cherché. D'ailleurs, les rayons parallèles se réfractent à la première lentille et vont faire leur foyer en j. Celui de ces rayons qui, après cette première réfraction, passe au point P'_1, rencontrant la deuxième lentille, subit une deuxième réfraction qui lui donne une direction $P_1 k$ parallèle à $P_1 j$. Le foyer définitif devant se trouver à la fois sur $P'_1 k$ et $N'k$ se trouve en k à leur intersection.

La distance focale N'K du système s'obtiendra par la comparaison des triangles semblables $N'P_1 k$, $P'P_1 j$ et $N'kK$, $P'jJ$ qui donneront

$$\frac{N'K}{P'J} = \frac{N_1 k}{P'j} = \frac{N'P_1}{P'P'_1},$$

et comme

$$N'P_1 = \frac{\delta\Phi'_1}{\Phi + \Phi' - \delta},$$

on a

$$N'K = \frac{\Phi\Phi'_1}{\Phi + \Phi' - \delta},$$

de même

$$NK_1 = \frac{\Phi_1 \Phi'}{\Phi + \Phi_1 - \delta}.$$

XLVI. Dans le cas d'une lentille simple, lorsque nous avons eu déterminé la position des points nodaux et des plans focaux principaux, nous avons pu faire abstraction de la lentille elle-même; et les positions relatives du point lumineux et de son image ont été obtenues par rapport à ces nouveaux éléments. Nous sommes ici dans les mêmes conditions que si, au lieu d'avoir affaire à un système de lentilles, nous avions une seule lentille ayant les mêmes

points nodaux et mêmes plans focaux principaux que le système considéré.

Il n'y a donc plus lieu de refaire une discussion qui serait identiquement la même. Les relations seront toujours de la forme $ff' = \Phi\Phi'$, ces grandeurs étant comptées de la même manière.

Le plan de Bravais se retrouvera par les mêmes calculs et la même construction.

La relation de grandeur entre l'objet et son image sera conservée, et aussi celle qui fixe la position de leur centre de similitude.

XLVII. Le plan réfracteur unique du système, de position variable avec celle de la source, s'obtiendra par les mêmes considérations et n'offre rien de particulier. Mais si on détermine séparément les plans réfracteurs des deux lentilles pour un point lumineux situé au centre optique, c'est-à-dire pour l'ensemble des rayons qui, dans chaque pinceau à réfracter, passent par les points nodaux, on trouve alors qu'entre la distance des nœuds et l'écartement de ces plans réfracteurs il y a le même rapport qu'entre la distance des nœuds intérieurs des deux lentilles et l'écartement de leurs plans focaux intérieurs au système, c'est-à-dire que l'on a

$$\frac{NN'}{rr'} = \frac{P'P'_1}{JJ_1},$$

relation identique à celle qui avait été obtenue pour le cas d'une lentille simple dans laquelle rr' eût été l'épaisseur, ce qui assimile de la manière la plus complète ces plans réfracteurs aux surfaces de la lentille dont l'effet équivaudrait à celui du système.

La *fig.* 33 nous montre, en effet, la proportion

$$\frac{N'L}{N'P_1} = \frac{Lb}{P_1 j'_1} = \frac{Lr'}{P_1 J'_1},$$

ou

$$\frac{N'L}{Lr'} = \frac{N'P_1}{P_1 J'_1} = \frac{\delta\Phi'}{\Phi + \Phi_1 - \delta} : \Phi' = \frac{\delta}{\Phi + \Phi_1 - \delta},$$

de même

$$\frac{\mathrm{NL}}{\mathrm{L}r} = \frac{\delta}{\Phi + \Phi_1 - \delta};$$

composant,

$$\frac{\mathrm{N'L} + \mathrm{NL}}{\mathrm{L}r + \mathrm{L}r'} = \frac{\mathrm{NN'}}{rr'} = \frac{\delta}{\Phi + \Phi_1 - \delta},$$

relation qu'il fallait établir.

La détermination de ces surfaces n'a d'ailleurs en elle-même aucune importance, puisque, dans le cas d'une lentille simple, on en fait abstraction pour ne plus considérer que les plans nodaux et focaux.

Enfin, la relation $\frac{z}{z'} = \frac{\varphi'}{\varphi}$, entre les hauteurs auxquelles le rayon incident et le rayon définitivement réfracté percent les plans nodaux, subsiste encore et offre le même avantage pratique pour la construction du rayon réfracté.

§ 2. Cas de la lunette astronomique.

XLVIII. Il est une circonstance qui doit être considérée à part, en ce qu'elle a paru à Gauss et à ses interprètes constituer une exception à la théorie. C'est celle qui se présente dans la lunette astronomique ajustée pour une distance infinie de la vision distincte.

Dans ce cas, $\delta = \Phi + \Phi_1$; alors

$$\mathrm{LP'} = \Phi, \quad \mathrm{LP}_1 = \Phi_1,$$

PN, $\mathrm{P_1N'}$ sont alors infinis, ainsi que les distances focales principales N'K et NK'; mais la théorie n'est nullement en défaut, et elle fournit les mêmes résultats pratiques que dans les autres cas.

Il n'y a alors qu'à ne pas composer les deux parties qui ont donné naissance au système dont il s'agit, et à étudier à part leur effet sur le faisceau parallèle incident.

On a alors deux systèmes parfaitement connus, et dont

les actions ne présentent aucune difficulté à étudier ; on aura seulement égard à la relation $\delta = \Phi + \Phi_1$.

La relation de grandeur entre l'image et l'objet prend la forme $\frac{\infty}{\infty}$; mais si on construit l'image sur le plan focal commun aux deux systèmes (*fig.* 35), on a, comme nous l'avons vu,

$$h = \varphi \operatorname{tang} \alpha = \varphi_1 \operatorname{tang} \alpha',$$

d'où

$$\frac{\operatorname{tang} \alpha'}{\operatorname{tang} \alpha} = \frac{\varphi}{\varphi_1}.$$

Le grossissement est donc alors égal au quotient des longueurs focales intérieures des deux systèmes.

Nous verrons tout à l'heure quelle est sa valeur dans le cas où l'objet serait à une distance finie du système.

XLIX. Soit (*fig.* 36) un objet h à une distance f du plan focal J' de la première lentille, et cherchons les relations de position et de grandeur de cet objet et de son image dans le cas qui nous occupe.

L'image h' se formera à une distance f' du plan J donnée par $ff' = \Phi\Phi'$. Cette image, reprise par la deuxième lentille, donnera la deuxième image en h'', et, remarquant que le plan J_1 de cette lentille coïncide avec J, on voit que la distance de h' à J_1 est $-f'$; on aura donc $f'f'' = \varphi_1 \varphi'_1$.

Divisant cette égalité par la précédente,

$$\frac{f'f''}{ff'} \quad \text{ou} \quad \frac{f''}{f} = \frac{\varphi_1 \varphi'_1}{\varphi\varphi'}.$$

La relation de grandeur se trouve en écrivant les valeurs relatives de hh' et $h'h''$

$$\frac{h}{h'} = \frac{\varphi'}{f'}, \quad \frac{h'}{h''} = \frac{f'}{\varphi'_1};$$

d'où

$$\frac{h''}{h} = \frac{\varphi'_1}{\varphi'}.$$

Lorsque les milieux extrêmes sont identiques,

$$\frac{\varphi_1\varphi'_1}{\varphi\varphi'} = \frac{\varphi_1^2}{\varphi^2} = \frac{f''}{f};$$

alors aussi

$$\frac{h''}{h} = \frac{\varphi'_1}{\varphi'} = \frac{\varphi_1}{\varphi}.$$

La relation

$$\frac{f''}{f} = -\frac{\varphi_1\varphi'_1}{\varphi\varphi'} \quad \text{ou} \quad f'' = -f\frac{\varphi_1\varphi'_1}{\varphi\varphi'}$$

peut donner lieu à quelques remarques importantes.

Tant que f est positif, f'' est négatif, c'est-à-dire en deçà du plan J'_1.

Si $f = 0$, $f'' = 0$, c'est-à-dire que l'image d'un objet situé dans le plan J' se trouve dans le plan J'_1; f devenant négatif, f'' devient positif, l'image est au delà de J'_1, et pour $f = -\varphi'$ on a

$$f'' = \frac{\varphi_1\varphi'_1}{\varphi} \quad \text{ou} \quad f'' = \frac{\varphi_1^2}{\varphi}$$

dans le cas de milieux extrêmes identiques pour la deuxième lentille.

Cette valeur de f'' est très-remarquable. Elle donne la position de l'image du premier plan nodal du système.

La grandeur de cette image rapportée à l'ouverture du premier plan nodal est, comme nous l'avons vu,

$$h'' = h\frac{\varphi_1}{\varphi}.$$

L. Enfin le plan de Bravais s'obtiendra en remarquant que son intersection avec l'axe est son image à elle-même,

$$-f = \Delta' + f'',$$

Δ' étant la distance $J'J'_1$. On a donc alors

$$f'' = (\Delta' + f'')\frac{\varphi_1\varphi'_1}{\varphi\varphi'},$$

d'où

$$f'' = \Delta'\frac{\varphi_1\varphi'_1}{\varphi\varphi' - \varphi_1\varphi'_1}.$$

RELATIONS ENTRE LA THÉORIE PRÉCÉDENTE ET CELLE DE BIOT.

LI. Si nous considérons un objet lumineux plan placé perpendiculairement à l'axe d'un système réfringent, les rayons qui émanent d'un point de cet objet et forment un pinceau conique qui a ce point pour sommet et pour base la première surface réfringente vont, après les réfractions successives, et s'ils ne sont arrêtés par des diaphragmes, former un nouveau pinceau conique ayant pour base une certaine portion de la dernière surface réfringente et pour sommet un point qui est l'image du premier.

Tous les points de l'objet lumineux fourniront de même de nouveaux cônes de rayons présentant les mêmes particularités que le premier, et l'ensemble des images de tous ces points lumineux formera l'image complète de l'objet, et les rayons qui constituent les cônes considérés concourent tous et concourent seuls à la formation de cette image.

Mais nous pouvons grouper ces mêmes rayons d'une manière différente, et remarquer que puisque chaque point de l'objet envoie des rayons vers tous les points de la première surface, un point de cette surface reçoit des rayons de tous les points de l'objet, et l'ensemble de ces rayons forme un cône lumineux qui a l'objet pour base et ce point de la surface pour sommet. Les réfractions du système feront passer tous les rayons de ce cône en un même point, image du premier; et les mêmes considérations, appliquées à la première surface réfringente entière, montrent que l'image de cette surface fournie par le système entier contient tous les rayons qui ont concouru à la production de l'image de notre objet primitif.

La position de cette image de la première surface est évidemment indépendante de celle de l'objet lumineux,

elle peut être regardée comme spécifique au système et jouit de propriétés remarquables.

Si l'œil d'un observateur est placé de manière que cette image de la première surface se forme sur sa pupille sans la déborder, et si en même temps la dernière image de l'objet lumineux se forme en avant, à une distance telle, qu'elle soit dans les limites de la vision distincte, cet œil verra nettement cette dernière image et en recevra tous les rayons émanant de l'objet lumineux. La quantité de lumière reçue par l'œil sera alors la plus grande possible.

Cette position est donc réellement le *lieu de l'œil*, ainsi que l'appelle Gauss. Biot l'a nommée *point oculaire*, et l'image entière de la première surface placée en ce point, qui était connue sous le nom de *cercle de Ramsden*, a reçu de lui le nom d'*anneau oculaire*.

En second lieu, si on mène le rayon qui joint un point quelconque de l'objet au centre de figure de la première surface réfringente, le rayon définitivement réfracté ira trouver le point correspondant de l'image après avoir passé au point oculaire, et, en vertu de la similitude de l'objet et de l'image, le rapport des tangentes des angles que font le rayon réfracté et le rayon incident avec l'axe commun du système est constant pour une même position de l'objet et par conséquent de son image. On l'appelle le *grossissement angulaire du système*. Biot, qui en fait son second élément spécifique, le trouve égal au produit du rapport de grandeur de la première surface à son image, l'anneau oculaire, par le rapport des vitesses de la lumière dans les milieux extrêmes.

[Le troisième élément que considère Biot n'offre rien de bien particulier à sa théorie : c'est la distance du foyer des rayons parallèles directs au centre de figure de la dernière surface réfringente, et aussi la distance du foyer des

rayons parallèles réciproques au centre de figure de la première.]

LII. Il y a lieu de remarquer que pour qu'un système donne à l'œil placé au point oculaire la vision nette d'un objet, il faut que l'image dernière soit formée à une distance qui dépend de l'œil de l'observateur, et si la distance de l'objet au système vient à changer, il faut que la distance des lentilles qui composent celui-ci change également, ce qui entraîne le déplacement, et par suite la variation de grandeur de l'anneau oculaire par rapport à la première surface réfringente; le grossissement angulaire change donc.

Si on veut que ce grossissement soit vraiment spécifique du système, il faut le déterminer dans le cas où celui-ci est ajusté pour un œil doué d'une distance infinie de vision distincte. Dans ce cas, le grossissement linéaire de l'anneau oculaire est une quantité limite qui donne une valeur de grossissement angulaire de l'objet indépendante de la position de celui-ci, et pouvant être déterminée facilement par l'expérience.

Pour réaliser cet ajustement, on prend une petite lunette que l'on dispose d'abord de manière à voir nettement les objets très-lointains, puis on la place derrière la dernière surface du système et on fait varier la position des lentilles composant celui-ci, jusqu'à ce qu'à travers le système et la lunette on voie encore nettement les objets éloignés. Le système que l'on sépare alors de la lunette est maintenant ajusté de telle sorte, que les rayons qui y entrent parallèlement en sortent encore parallèles. Il sera facile de placer un objet lumineux de dimensions bien connues un peu en avant de la première surface du système et de mesurer son image après s'être assuré qu'aucune partie n'en est interceptée par les diaphragmes. Le rapport trouvé est indépendant de la position de l'objet, c'est donc celui qui convient à l'anneau oculaire.

LIII. La convenance qu'il y a, géométriquement, à rapporter ce grossissement linéaire au point oculaire tient à ce que tout rayon qui passe au centre de figure de la première surface passe au point oculaire en faisant avec l'axe un angle dont le rapport avec l'angle que faisait le rayon incident est constant; ce qui permet de construire facilement les axes secondaires. Les relations de distances, à partir de certaines origines (qui peuvent être d'ailleurs ces deux points conjugués), serviront alors à construire facilement l'image d'un objet.

Généralisation des propriétés précédentes.

LIV. Mais cette propriété n'appartient pas uniquement aux deux points conjugués ci-dessus; un point quelconque, pris sur l'axe et son image qui s'y trouve également, jouissent de propriétés analogues, et un choix judicieux de ces points peut donner lieu à des simplifications de construction et de calcul qui peuvent devenir précieuses dans certaines circonstances.

Gauss, dans le cas du retour des rayons à un milieu identique au premier, et M. Listing dans celui de milieux quelconques, ont pris les points conjugués pour lesquels le grossissement linéaire est égal à l'unité, et Bravais a pris, dans un cas particulier, le point qui se confond avec son image, et nous verrons qu'on peut en prendre d'autres avec avantage.

Pour montrer la généralité des relations ci-dessus, prenons d'abord un point lumineux F et son image F', et rapportons-leur respectivement les distances d'un autre point lumineux F_1 et de son image F'_1.

Pour le premier point on aura

$$ff' = \varphi\varphi',$$

de même

$$f_1 f'_1 = \varphi\varphi', \quad \text{d'où} \quad ff' = f_1 f'_1,$$

ou

$$\frac{f}{f'_1}=\frac{f_1}{f'}=\frac{f_1-f}{f'-f'_1},$$

et en remplaçant f' et f'_1 par leur valeur

$$\frac{\varphi\varphi'}{f},\quad \frac{\varphi\varphi'}{f_1},$$

et réduisant,

$$\frac{f_1-f}{f'-f'_1}=\frac{f_1 f}{\varphi\varphi'},$$

c'est-à-dire que la distance des deux points lumineux est à la distance de leurs images comme le produit des distances focales de ces points est au produit des distances focales principales.

Dans le cas des milieux extrêmes identiques, le rapport $\frac{f_1-f}{f'-f'_1}$ est égal à $\frac{f_1}{\varphi}\times\frac{f}{\varphi}$, c'est-à-dire au produit du grossissement linéaire des deux points, et dans le cas de la lunette astronomique, les deux grossissements étant les mêmes, si on prend pour un des points le point de Bravais, la variation de l'objet est sa distance à ce point, celle de l'image est sa distance au même point, et on retrouve la propriété trouvée par Bravais, que le rapport des distances d'un point et de son image au point considéré est égal au carré du grossissement.

En second lieu, le rapport des tangentes des angles α et α', sous lesquels un objet h et son image h' sont vus de F et de F', est donné par les relations

$$h'=(f'-f'_1)\tang\alpha',$$
$$h=(f_1-f)\tang\alpha;$$

d'où

$$\frac{\tang\alpha'}{\tang\alpha}=\frac{h'}{h}\times\frac{f_1-f}{f'-f'_1}=\frac{\varphi}{f_1}\times\frac{f}{f'_1}=\frac{\varphi\times f}{\varphi\times\varphi'}=\frac{\varphi}{\varphi'}\times\frac{f}{\varphi}.$$

Ce rapport est donc indépendant de f_1 et constant pour

une même position de F, comme Biot l'avait trouvé pour l'anneau oculaire.

Si l'on fait $f = -\varphi'$, ce qui donne $f' = -\varphi$, comme l'ont fait Gauss et Listing, $\frac{\tang \alpha'}{\tang \alpha} = 1$, et les points conjugués sont les points nodaux.

En faisant $f = +\varphi'$, d'où $f' = +\varphi$, on aurait encore $\frac{\tang \alpha'}{\tang \alpha} = 1$; seulement le rayon incident au point F et le rayon émergent au point F′, tout en faisant le même angle avec l'axe, ne sont plus parallèles; les angles qu'ils font sont tournés en sens contraire l'un de l'autre (l'un est parallèle au symétrique de l'autre par rapport à l'axe).

La considération de ces nouveaux points peut cependant faciliter la construction des images et simplifier des relations.

LV. Si le point auquel nous rapportons les distances et grandeurs angulaires est le point de Bravais, on aura, d'après la *fig.* 38,

$$\frac{f}{f'_1} = \frac{f_1}{f'} = \frac{f_1 + f}{f'_1 + f'} = \frac{p}{q},$$

en appelant p et q les distances d'un point lumineux F et de son image F′ au point D, d'où

$$\frac{p}{q} = \frac{f'}{f_1} = \frac{\varphi\varphi'}{ff_1} = \frac{\varphi}{f} \times \frac{\varphi'}{f_1}.$$

Si les milieux extrêmes sont identiques, $\varphi = \varphi'$, et $\frac{\varphi}{f}$ étant l le grossissement linéaire du plan de Bravais, et $\frac{\varphi}{f'} = l'$ celui de l'objet considéré, on a

$$\frac{p}{q} = ll'.$$

Dans le cas de la lunette astronomique, etc.,

$$l' = l, \quad \text{d'où} \quad \frac{q}{p} = l^2.$$

Le rapport des distances de l'image et de l'objet au point D est le carré du grossissement linéaire.

Quant au grossissement angulaire g, la relation trouvée ci-dessus donne

$$\frac{\operatorname{tang} \alpha'}{\operatorname{tang} \alpha} = g = \frac{\varphi}{\varphi'} \times \frac{f}{\varphi};$$

c'est l'inverse de l multiplié par $\frac{\varphi}{\varphi'}$.

Dans le cas de milieux extrêmes identiques, on a

$$g = \frac{1}{l}.$$

Ainsi dans la lunette considérée *le rapport des distances d'un objet et de son image au point de Bravais est constant et égal au carré du grossissement angulaire des images vues de ce point, ce grossissement étant d'ailleurs égal au rapport de grandeur d'un objet situé dans ce plan à son image qui y est également contenue.*

DÉTERMINATIONS EXPÉRIMENTALES.

LVI. Le travail qui précède, considéré comme interprétation géométrique de la méthode de Gauss généralisée, n'exigerait, pour fournir des résultats pratiques, que la détermination de quatre éléments, la position des plans focaux principaux antérieur et postérieur, et les longueurs focales correspondantes, ce qui fixerait en même temps la position des points nodaux. Mais les recherches de Gauss n'ont pas anéanti les travaux des autres géomètres et les résultats auxquels ils étaient arrivés, elles n'ont fait qu'apporter une plus grande exactitude à des déterminations qui n'étaient qu'approchées. Il faut donc, puisque la méthode que nous avons suivie nous permet de le faire avec facilité, déterminer les éléments physiques des systèmes étudiés analytiquement par les géomètres et par Biot en particulier.

Ces éléments, qui se relient avec une si grande facilité à ceux qui précèdent, sont le grossissement angulaire et la position et la grandeur de l'anneau oculaire qui sert de point de départ pour la mesure du grossissement angulaire.

LVII. Nous déterminerons d'abord les éléments de la théorie actuelle, et en premier lieu la position des plans focaux principaux. Nous supposerons qu'il s'agisse d'un système dans lequel les mesures peuvent être prises directement avec une exactitude suffisante. Soit par exemple un objectif double de photographie. Les distances seront comptées à partir de la première surface que rencontrent les rayons lumineux.

On pourra employer un banc ou table munie d'une règle divisée. On fixera l'objectif sur un support portant un trait de repère que l'on amènera au zéro des divisions de la règle, et on établira sur un petit support une aiguille en contact avec le sommet de la première surface du premier verre. On reculera ensuite celui-ci jusqu'à ce qu'en visant l'aiguille à travers l'objectif à l'aide d'une lunette ajustée pour les objets situés à l'infini, on voie nettement la pointe de l'aiguille; celle-ci est alors dans le plan focal principal du système, et la quantité dont a dû reculer l'objectif mesure la distance de ce plan au sommet de la surface.

Une aiguille mise en contact central avec la dernière surface du système sera reculée jusqu'à ce que la lunette, reportée en sens contraire de sa position première, en donne l'image bien nette; elle déterminera le deuxième plan focal. On aura mesuré la course de l'aiguille dans ce deuxième cas, et un compas d'épaisseur donne d'ailleurs les distances des surfaces extérieures du système. Si les aiguilles sont fixées sur des supports dont le déplacement puisse être mesuré sur la règle, elles pourront tenir lieu du compas d'épaisseur.

Les positions des plans focaux étant connues par rapport aux surfaces, on mesurera la longueur focale principale. A cet effet on reculera le système de sa position actuelle d'une quantité connue f. L'aiguille antérieure se trouvera ainsi en avant du foyer de cette quantité f; puis on reculera l'aiguille postérieure de manière à l'amener au point de l'espace où se forme l'image renversée de la première, et cela avec assez d'exactitude pour qu'en déplaçant l'œil latéralement cette superposition ne cesse pas d'exister.

La lecture de la course de la deuxième aiguille, à partir de son plan focal, donnera f', et comme les milieux extrêmes sont identiques, puisque les deux aiguilles sont dans l'air, $\varphi = \varphi'$ et la relation

$$ff' = \varphi^2 \quad \text{donnera} \quad \varphi.$$

En retranchant de φ la distance de chaque aiguille à la surface correspondante, on aura la distance du point nodal correspondant à l'intérieur du système.

En donnant une nouvelle valeur à f, on aura une nouvelle valeur de f', et on vérifiera la valeur de φ.

LVIII. Une autre vérification des valeurs trouvées pour les éléments du système se fera en mesurant le grossissement linéaire de l'image à l'aide d'un micromètre.

On substituera à la première aiguille un disque portant deux aiguilles horizontales dont l'écartement des pointes aura été mesuré avec soin à la machine à diviser, et après l'avoir amené au foyer principal du système, on reculera celui-ci d'une quantité connue f, puis on amènera le micromètre à la position à laquelle les deux pointes font leur image sur les fils, et on mesurera l'écartement des images des points.

On aura ainsi h, h' et f, et on en déduira, par la relation

$$\frac{h'}{h} = \frac{\varphi}{f},$$

la valeur de φ, qui devra être identique aux précédentes.

LIX. Pour les lentilles ou systèmes de petite dimension, ce procédé serait trop peu exact.

Dans ce cas, il est convenable d'employer un appareil analogue à celui de Silbermann, mais modifié cependant de manière qu'on puisse l'employer à la mesure des éléments spécifiques des systèmes qui ne donnent pas d'images réelles des objets, tels que sont par exemple les oculaires du genre négatif.

Dans le plan focal de l'oculaire d'un microscope grossissant environ dix fois, on place une échelle tracée sur verre en traits transparents sur fond légèrement noirci. En éclairant cette échelle par l'oculaire, on en obtient une image réduite en avant de l'objectif. C'est cette image qui remplace l'échelle sur ivoire ordinairement employée. Nous donnerons à ce petit appareil le nom de *dynamètre composé*. Une autre échelle tracée sur fond un peu plus transparent est au foyer d'un microscope ou d'une forte loupe, et on règle l'appareil de telle sorte que les divisions des deux échelles se projettent en coïncidence l'une sur l'autre. Les autres modifications à apporter au focimètre sont entièrement mécaniques et n'ont pas d'importance fondamentale.

On place la lentille ou le système sur son support, et on fait varier les échelles de position de manière à obtenir un grossissement déterminé égal à 2 par exemple. On les fixe alors en place, et on fait mouvoir la lentille ou le système jusqu'à ce que le grossissement soit $\frac{1}{2}$. Le déplacement du système est alors de $\frac{3\varphi}{2}$. En effet, lorsque le grossissement était 2, on avait, en appelant f la distance de l'échelle image au foyer principal du système,

$$\frac{\varphi}{f} = 2;$$

d'où

$$f = \frac{\varphi}{2} \quad \text{et} \quad f' = 2\varphi.$$

Lorsque le grossissement est devenu $\frac{1}{2}$,

$$\frac{\varphi}{f} = \frac{1}{2};$$

d'où

$$f = 2\varphi \quad \text{et} \quad f' = \frac{\varphi}{2}.$$

Le déplacement du système doit donc être

$$2\varphi - \frac{\varphi}{2} = \frac{3\varphi}{2}.$$

Si on avait pris pour grossissements 3 et $\frac{1}{3}$, le déplacement eût été

$$3\varphi - \frac{\varphi}{3} = \frac{8\varphi}{3}.$$

Enfin, l'écartement entre les deux échelles est égal à $f + f' + 2\varphi + e$, en appelant e la distance des points nodaux. Dans le premier cas considéré,

$$f = 2\varphi, \quad f' = \frac{\varphi}{2};$$

cet écartement est donc

$$2\varphi + \frac{\varphi}{2} + 2\varphi + e = \frac{9\varphi}{2} + e.$$

ce qui permet de connaître e.

Si on supprime la deuxième échelle et qu'on mette la première au foyer du microscope, puis qu'on interpose le système à étudier entre les deux parties de l'appareil en faisant varier sa position jusqu'à ce qu'on voie de nouveau les divisions nettes, mais agrandies ou réduites, l'image première occupera dans les deux cas les positions des plans de Bravais qui se trouvent ainsi déterminés.

LX. Le même appareil permettra de trouver les éléments spécifiques de la théorie de Biot.

Nous supposerons qu'il s'agisse de les déterminer pour un système formant lunette de Galilée adaptée à un œil infiniment presbyte.

On placera sur l'objectif de cette lunette une petite échelle dont on mettra la surface au foyer du microscope, puis on fera avancer ou reculer le dynamètre composé jusqu'à ce que ses divisions viennent se peindre nettement dans le même plan focal du microscope, c'est-à-dire sur la surface de l'objectif.

Le rapport entre la grandeur de l'image d'une division et cette division elle-même donne le grossissement, que l'on mesure ainsi avec une grande exactitude.

La même expérience donne en même temps la position de l'anneau oculaire.

Les longueurs focales directe et réciproque s'obtiennent par une expérience analogue à celle qui nous les donne dans notre théorie, en les comptant seulement à partir de la première surface et de la dernière comme le fait Biot.

APPLICATION DE LA MÉTHODE AU PERFECTIONNEMENT DE LA THÉORIE DE LA LOUPE.

LXI. Enfin, nous terminerons en montrant dans la théorie de la loupe avec quelle facilité la méthode actuelle se prête au perfectionnement des théories déjà connues dans l'ancienne hypothèse de lentilles infiniment minces.

La loupe sert à deux usages différents : d'abord à donner à la distance minimum de la vision distincte une image virtuelle d'un objet, réel ou image, que l'on a suffisamment rapproché d'elle pour qu'il sous-tende un angle considérable, ce qui équivaut à amplifier les dimensions de cet objet.

Ensuite, en l'associant à une plaque percée, placée sur son axe à une distance supérieure à celle de sa distance focale principale, elle sert à déterminer une direction fixe comme dans les mesures prises avec la loupe de Fresnel et les oculaires du genre positif, et à éviter les erreurs de parallaxe comme dans la lecture des verniers, etc.

Dans le premier cas, l'objet, de hauteur h, placé en deçà

du plan focal principal J, à une distance f de ce plan, a son image virtuelle en F′, qui est éloigné de l'œil O du minimum D de la vision distincte. La grandeur de cette image sera obtenue en menant du premier point nodal d'abord une ligne à l'extrémité de l'objet, puis du deuxième point nodal une parallèle à celle-ci jusqu'à la rencontre du plan mené en F′.

Nous savons qu'on a

$$\frac{h'}{h} = \frac{\varphi}{f}.$$

D'ailleurs

$$ff' = \varphi^2 \quad \text{et} \quad f' = D + \varphi - d,$$

d'où

$$f = \frac{\varphi^2}{D + \varphi - d};$$

substituant dans $\frac{h'}{h} = \frac{\varphi}{f}$,

$$\frac{h'}{h} = \frac{\varphi}{\frac{\varphi^2}{D + \varphi - d}} = \frac{D + \varphi - d}{\varphi}.$$

Cette relation nous montre que le rapport de grandeur de l'image à l'objet, rapportés tous les deux à la distance D de la vision distincte, ou le grossissement, est d'autant plus grand que d est plus petit. Si d pouvait devenir égal à zéro, le rapport $\frac{h'}{h}$ serait $\frac{D}{\varphi} + 1$. L'objet serait alors à une distance du premier nodal égale à

$$\varphi - \frac{\varphi^2}{D + \varphi} = \frac{D\varphi}{D + \varphi}.$$

LXII. Lorsque l'objet placé en F est réel, chacun de ses points envoie des rayons à la surface entière de la lentille, et la grandeur visible de cet objet est obtenue en menant de l'image conjuguée de l'œil O comme sommet un angle dont les côtés s'appuient sur les bords de la lentille. En variant la position de l'œil, la portion visible tend vers l'infini.

Si c'est une image formée par des rayons convergents que l'on examine en F, chaque point n'envoie plus à la lentille que le prolongement des rayons formant le cône dont il est le sommet, et qui a pour base la dernière surface du système qui a engendré l'image. La portion visible se trouvera donc limitée par cette double condition que les points qui la constituent envoient des cônes de rayons pouvant être reçus par la lentille, et qu'après réfraction ces rayons puissent être reçus par l'œil.

La première condition sera complétement remplie si le point image que l'on considère est compris dans le cône ayant la loupe pour base, et un angle égal à l'angle A de convergence des rayons qui donnent naissance à l'image. Elle sera remplie pour une partie des rayons, s'il est dans le cône ayant même base et l'angle dirigé en sens contraire.

La portion de l'image contenue dans cet angle porte le nom de *champ* de l'instrument, et le demi-angle lui-même celui de champ angulaire. La partie cc' comprise entre les deux cônes n'envoyant qu'une partie de ses rayons, ira donc en s'assombrissant vers les bords du champ qu'on limite à l'aide d'un diaphragme.

Pour que les rayons soient effectivement reçus par l'œil, il faut que le point lumineux soit situé dans le cône ayant son image O' pour sommet et l'angle égal à A. L'œil devra donc être assez éloigné de la lentille pour que ce cône comprenne tous les rayons qu'elle a reçus.

Cette condition, spéciale au cas où il y a une limite à l'angle sous lequel les rayons doivent se présenter, est opposée à celle qu'impose la recherche du plus fort grossissement qui exige au contraire que l'œil soit le plus près possible de la lentille. Cependant, si la loupe a un très-court foyer, l'œil se place dans une position très-voisine du plan focal, et c'est alors la première condition qui seule limite le champ.

LXIII. Si un objet réel est placé dans le plan F en même temps que l'image, il y a superposition des deux

images virtuelles en F' à la distance minimum de la vision distincte, et cette superposition ne change pas par un léger déplacement latéral de l'œil. Cela permet de mesurer les distances relatives des divers points de l'image, en employant comme objet réel une échelle micrométrique formée par des fils ou des traits gravés sur verre.

Quelquefois ce sont deux objets réels qui doivent se trouver à la fois dans le plan F comme dans la lecture des verniers, et si cette coexistence n'est pas exactement réalisée, la superposition des deux traits ne se maintient pas dans les déplacements de l'œil. On adapte alors à la monture de la loupe une plaque percée en O d'un petit trou dont l'image conjuguée donne, avec un des traits de division, un plan invariable dont les intersections avec la seconde échelle sont parfaitement déterminées.

LXIV. Dans ce cas et dans celui où l'objet réel à examiner est transparent, pour que le champ soit entièrement éclairé, il faut que le cône ayant pour base la lentille et pour sommet l'image O' de l'œil soit rendu lumineux, ce à quoi on arrive soit en mettant derrière l'objet une plaque de verre dépoli, soit en plaçant en O', image réelle du lieu O de l'œil qui aura été reculé au delà du foyer principal, un point lumineux dont, par réciprocité, tous les rayons iront passer par le point O où on aura fixé une petite ouverture. La surface de la lentille paraîtra entièrement illuminée, et on pourra voir nettement les détails et direction des objets que l'on aura mis dans le plan focal F. La disposition qui a permis à Fresnel d'étudier et de mesurer dans leurs distances les franges d'interférence est un cas particulier de celle que nous indiquons.

Nous avons étudié l'effet de la loupe simple; mais nous savons que, pour diminuer les aberrations en augmentant le diamètre des verres relativement au foyer, on compose un système de lentilles dont il est facile de trouver la lentille équivalente suivant la marche précédemment indi-

quée. C'est à cette lentille équivalente qu'on appliquera les considérations qui précèdent (1).

SUR LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DE QUELQUES NOUVEAUX TARTRATES;

Par M. WYROUBOFF.

Je dois à l'obligeance de M. le professeur Scacchi, de Naples, un certain nombre de cristaux de quelques nouvelles combinaisons de l'acide tartrique et de l'acide paratartrique. Ces sels, parmi lesquels il y en a de fort curieux au point de vue cristallographique, complètent la série déjà si longue des tartrates. J'ai cru qu'il était intéressant d'ajouter à l'étude de la forme cristalline déjà publiée par M. Scacchi (2) l'étude des caractères optiques, dont l'importance devient de jour en jour plus évidente.

Je n'ai pu examiner que six sels, les autres offrant des cristaux trop petits pour pouvoir être taillés en plaques, ou s'effleurissant rapidement à l'air. Toutes les données cristallographiques sont citées d'après M. Scacchi, à l'exception de quelques mesures se rapportant aux sels de lithine que M. Scacchi se propose de publier ultérieure-

---

(1) Le travail qui précède, et que j'ai déposé comme Thèse de Physique à la Faculté des Sciences de Paris, *le* 19 *juillet* 1866, avait été commencé il y a trois ans (quelques mois avant la reproduction autographique des *Leçons* de M. Verdet). Il était presque entièrement achevé lorsque M. Gavarret, dans le but de faire profiter les physiologistes français des beaux travaux de M. Listing, publia une étude en partie géométrique, en partie algébrique, des travaux allemands.

Depuis lors, M. Listing a donné, dans les *Annales de Poggendorff* du mois de novembre 1866, une étude théorique des propriétés de ces points que j'ai appelés *points de Bravais* et auxquels il donne le nom de *points symptotiques*.

Ces divers travaux sont dans leur exécution complétement étrangers l'un à l'autre, et cette coïncidence montre seulement l'opportunité qu'il y avait de perfectionner les anciennes théories.

(2) *Atti della reale Accademia di Napoli;* 1863. — *Rendiconto della reale Accademia;* mars 1866.

ment. Je mets un W chaque fois que la mesure a été faite par moi.

Je nomme 2H l'écartement apparent des axes dans l'huile (dont l'indice était 1,469), 2V l'écartement réel (un *a* ou un *o* au-dessous de ces deux lettres signifie aigu ou obtus). L'indice moyen est désigné comme d'habitude par β. La dispersion des axes appartenant aux différentes couleurs a été étudiée au moyen de verres monochromatiques. Les axes rouges sont désignés par ρ, les axes violets par ν.

1. *Tartrate de lithine et de potasse,* $C^8H^4LiKO^{12}$, 2HO. — Prisme rhomboïdal droit de 122 degrés (W)

$$a : b : c(1) := 1 : 1,2334 : 2,2962.$$

Formes observées (2) $p, g' m, b \frac{1}{2}, a'$. Les cristaux sont hémiédres, comme ceux du sel de Seignette, avec lequel cette espèce et la suivante offrent beaucoup de ressemblance par la disposition des faces. Plan des axes optiques parallèle à g', bissectrice *aiguë* positive normale à h'. Les axes ne sont visibles que dans l'huile; les anneaux du milieu ne sont pas visibles, même dans les plaques très-minces. Dispersion assez notable $\rho < \nu$. $2H_a = 84^\circ 38'$ (rouges); $87^\circ 34'$ (bleus); $2H_o = 107^\circ 19'$. L'indice de l'huile étant 1,469, on déduit de là

$$2V = 73^\circ 58' \text{ (rouge)} \quad \text{et} \quad \beta = 1,5226.$$

2. *Tartrate de lithine et d'ammoniaque,*

$C^8H^4LiAzH^4O^{12}$, 2HO.

— Prisme rhomboïdal droit de $123^\circ 32'$ (W)

$$a : b : c = 1 : 1,2247 : 2,2708.$$

Mêmes faces que dans le précédent. Plan des axes parallèle à p, bissectrice *aiguë* positive normale à g'. Les axes présentent les mêmes caractères que dans l'espèce précédente. Dispersion très-faible $\rho > \nu$. $2H_a = 94^\circ 45'$ (rouge);

(1) *a* axe vertical.

(2) Je ne cite que les formes observées sur les échantillons que j'ai examinés.

94°6′ (bleu); $2H_o$ = 101°14 (rouge); on déduit de là

$$2V = 87°6' \text{ (rouge)} \quad \text{et} \quad \beta = 1,5673 \text{ (rouge)}.$$

Les plans des axes dans ces deux espèces se coupent donc à angle droit, et la ligne d'intersection coïncide avec la plus petite diagonale de la base, tandis que dans les deux sels de Seignette, potassique et ammoniacal, cette ligne d'intersection coïncide avec l'axe vertical. De plus, si l'on compare les sels qui ont une base commune, on voit que les plans des axes se coupent aussi à angle droit, avec cette différence que dans les deux sels à base de potasse l'intersection est parallèle à l'axe vertical, tandis que dans les deux sels à base d'ammoniaque elle est parallèle à la petite diagonale.

3. *Paratartrate de lithine et d'ammoniaque*,

$C^8H^4LiAzH^4O^{12}, 2HO$.

— M. Scacchi a fait voir le premier qu'on pouvait, dans certaines conditions, obtenir des paratartrates doubles sans qu'il y eût nécessairement, comme le voulait M. Pasteur, une séparation entre les deux tartrates gauche et droit (1). Généralement chacun des deux tartrates, isolément, est moins soluble que leur mélange; c'est ce qui explique la facilité avec laquelle se dédouble l'acide paratartrique; mais, d'un autre côté, la solubilité de l'acide paratartrique croît avec la température plus lentement que la solubilité de chacun des deux tartrates. Il y a donc un moment où le mélange devient moins soluble que chacune des deux parties constituantes. L'expérience n'est, du reste, pas si simple qu'elle le paraît au premier abord, et il n'est pas possible de définir rigoureusement les conditions de la formation des paratartrates pour tous les cas en général; il y a une manière de s'y prendre différente ponr chaque cas particulier. Il y a un caractère général à tous les paratartrates doubles connus jusqu'à présent : c'est qu'ils cristalli-

(1) *Rendiconto della reale Accademia di Napoli;* août 1865.

sent tous dans le système du prisme oblique, tandis que les tartrates correspondants cristallisent dans le système du prisme rhomboïdal droit.

Le paratartrate de lithine et d'ammoniaque a pour forme fondamentale un prisme de 119°26′ (W)

$$a : b : c = 1 : 1,9107 : 0,9971 . ph' \, 115°1'.$$

Formes observées : $m, h^1, g^1, d\frac{1}{2}$. Dans cette espèce, comme on voit, l'axe c est plus petit que l'axe a, tandis que dans l'espèce potassique (que je n'ai pas eu l'occasion d'examiner) il est plus grand que l'axe a (1 : 1,9172 : 1,0194). Or, chose curieuse, en prenant la moyenne de ces deux rapports, on a exactement $c = a$. Plan des axes optiques parallèle à g'. Bissectrice *aiguë* positive faisant un angle de 13°30′ avec une normale à h' antérieur et un angle de 50°38′ avec une normale à p. Anneaux du milieu invisibles, même dans les plaques très-minces. Dispersion très-faible $\rho > \nu$ (?) $2H_a = 86°$ (rouge) ; $2H_o = 103°,46$ (rouge); de là

$$2V = 81°42'; \quad \beta = 1,5287.$$

4. *Paratartrate de lithine et de soude*,

$$C^8H^4LiNaO^{12}, 2HO.$$

— Prisme oblique,

$$a : b : c = 1 : 1,3101 : 0,5656 . ph' \, 131°28'.$$

Formes observées : $p, h', g', b\frac{1}{2}, e', e\frac{1}{3}$. Plan des axes optiques parallèle à g'_1. Bissectrice *aiguë* négative faisant un angle de 5°51′ avec une normale à p et un angle de 55°24′ avec h' antérieur. Dispersion inclinée assez peu marquée $\rho > \nu$. Anneaux très-serrés.

$$2H_a = 71°16' \text{ (rouge)}; 69°34' \text{ (bleu)}.$$

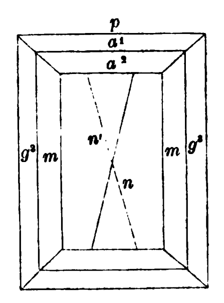
Indice moyen trouvé par une mesure directe, $\beta = 1,4904$ (rouge). L'angle du prisme et la déviation correspondante étaient : A = 48°32′; D = 27°1′. On tire de là

$$2V = 68°57' \text{ (rouge)}.$$

5. *Tétratartrate de strontiane anhydre,*

$C^8H^5SrO^{12}, C^8H^6O^{12}$.

— Ce sel se produit lorsqu'on fait cristalliser le tartrate neutre de strontiane en présence d'un grand excès d'acide tartrique à une température un peu supérieure à 50 degrés. Cette espèce, comme en général tous les tartrates acides de strontiane, ne peut être dissoute dans l'eau sans être décomposée en tartrate neutre et en acide tartrique. Les cristaux possèdent une hémiédrie particulière. La face h' présente le phénomène que M. Scacchi a décrit sous le nom de *polyédrie* (1), et qui consiste dans la division d'une face cristalline en plusieurs facettes, faisant entre elles des angles excessivement obtus, phénomène qui s'observe si souvent sur les faces cubiques de la fluorine. Dans le cas qui nous occupe, la face h' se divise toujours en deux fa-



cettes n et n', faisant entre elles des angles qui varient de 178°4′ à 176°31′. Ce qui est remarquable, c'est que la position de l'arête $\frac{n}{n'}$ est invariable. Quelle que soit la position qu'on donne au cristal, elle est toujours dirigée de droite à gauche sur h' antérieur, et de gauche à droite sur h' postérieur, comme le montre la ligne pointillée. Le plan des axes optiques est parallèle à p. Bissectrice *aiguë* négative normale à h'. Anneaux très-serrés, même dans

(1) *Memoria della reale Accademia di Torino,* 2e série, t. XXI (1862).

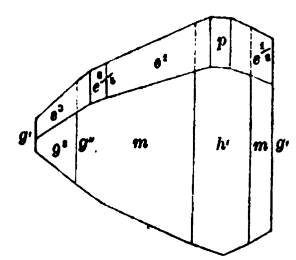
les plaques de $0^m,25$ d'épaisseur. Anneaux du milieu peu visibles à cause de la transparence imparfaite des cristaux. Je n'ai pu parvenir à tailler une plaque suivant g' pour avoir la bissectrice obtuse et déduire l'écartement réel, la plaque se fendillant avec une extrême facilité suivant les deux clivages.

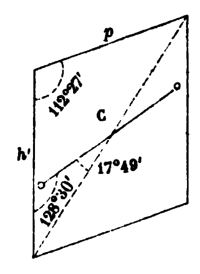
$2H_a$ (approximativement) $= 76^\circ 13'$ (rouge); $76^\circ 56'$ (vert).

6. *Bitartrate de strontiane,* $C^8H^5SrO^{12}, 2HO$. — Prisme rhomboïdal oblique de $155^\circ 28'$,

$$ph' = 112^\circ 27'; a : b : : c\,(1) = 1 : : 1{,}3306 : 0{,}9423.$$

Clivage parfait suivant g'. Toutes les faces (à l'exception de g') sont fortement cannelées parallèlement à leur inter-





section avec g'; les mesures ne sont donc pas très-exactes.

Pourtant M. Scacchi, en se fondant sur une longue série de mesures, croit pouvoir conclure que l'inclinaison des faces de la zone $h'g'$ sur g' est la même que celle des faces de la zone pg' sur cette même face g'. Malgré ce caractère qui forcerait à ranger ces cristaux dans le système du prisme rhomboïdal droit, M. Scacchi retient pour forme primitive le prisme oblique, en prenant surtout en considération la diversité des caractères physiques des faces dans les deux zones. Les propriétés optiques confirment cette opinion. Les cristaux sont hémièdres, et leur hémiédrie consiste dans le développement inégal des deux côtés. Cela est un caractère tellement constant dans cette substance, que si

(1) *a* axe vertical, *b* axe incliné, *c* axe horizontal.

l'on place le cristal au fond du cristallisoir, sur la face g' qui est la plus développée, il augmente par le bas en se soulevant petit à petit.

Plan des axes optiques normal à g', et faisant un angle de 128°31′ avec h' antérieur

$$2H_a = 69°14' \text{ (rouge) ; } 69°,45' \text{ (vert)}$$

En observant les plaques avec la lumière blanche, on n'aperçoit aucune trace de dispersion. Les couleurs sont disposées d'une manière parfaitement symétrique autour de la bissectrice, comme dans le système rhombique.

SUR LE MAXIMUM DE DENSITÉ ET LA DILATATION DE L'EAU DISTILLÉE;

PAR M. F. ROSSETTI,
Professeur à l'Université de Padoue.

(Extrait par M. FELTZ.)

La question du maximum de densité de l'eau distillée est une de celles qui ont été l'objet des recherches les plus nombreuses et les plus consciencieuses. M. Rossetti ne se propose nullement d'en refaire l'étude complète; elle n'est pour lui que le point de départ d'une série de recherches sur les dilatations des solutions salines, question importante à peine ébauchée jusqu'ici. Toutes nos connaissances sur ce sujet se résument à peu près dans les conclusions suivantes, tirées par M. Despretz de ses nombreuses expériences :

1° L'eau de mer et toutes les solutions aqueuses ont un maximum de densité.

2° Le maximum de densité s'abaisse plus rapidement que le point de congélation.

3° L'abaissement du point de congélation au-dessous de zéro et celui du maximum de densité au-dessous de $+4$ de-

grés sont sensiblement proportionnels aux quantités de matières étrangères ajoutées à l'eau.

Cette dernière loi n'a pour ainsi dire été qu'entrevue par M. Despretz; sa démonstration reste encore à donner.

Sur le conseil de M. Regnault, M. Rossetti a entrepris une étude plus complète de ces phénomènes. Pour se fixer sur la valeur de la méthode et sur le degré d'exactitude que comportent les instruments dont il veut se servir, il a commencé par déterminer la densité de l'eau distillée aux différentes températures. Il a donc été conduit tout naturellement à faire quelques recherches sur le maximum de densité de l'eau distillée. Ce sont ces recherches qui font l'objet du Mémoire qu'il a présenté à l'Institut de Venise.

Un coup d'œil jeté sur le tableau suivant prouve que les divers physiciens qui ont étudié le maximum de densité de l'eau sont loin d'être d'accord. Le travail préliminaire de M. Rossetti n'est donc pas inutile.

Observateurs.	Calculateurs.	Température du maximum.	
Deluc.......	Biot.........	3°,42	
	Ekstrand.....	3,60	
	Paucker......	1,76	
	Hällstrom....	1,76	
Dalton.......	Dalton.......	2,22	
	Biot.........	4,35	
Gilpin.......	Young.......	3,89	
	Biot........	3,89	
	Eytelwein....	2,59	
	Walbeck.....	0,44	
	Hällstrom....	3,82	
Schmidt.....	Eytelwein....	2,91	
	Hällstrom....	8,63	
Charles......	Biot.........	3,99	
	Paucker......	3,88	
Lefèvre-Gineau	Lefèvre-Gineau	4,44	
Hällstrom....	Hällstrom....	4,35.......	Premières expériences.
Bischof......	Bischof......	4,06	

Observateurs.	Calculateurs.	Température du maximum.	
Rumford.....	Rumford.....	4°,38	
		3,47	
Trallés.......	Trallés.......	4,35	
Hope........	Hope........	3,33	
		3,88	
		4,16	
Ekstrand.....	Ekstrand.....	3,60	
		3,90	
Hällstrom....	Hällstrom....	4,10±0°,24	Expériences postérieures à 1823.
Stampfer.....	Stampfer.....	3,75	
Muncke......	Muncke......	3,64......	Formule d'interpolation.
Despretz.....	Despretz.....	4,007......	1re méthode.
		3,997......	2e méthode.
Frankenheim..	Frankenheim..	3,86......	Formule d'interpolation.
H. Kopp.....	H. Kopp.....	4,08	
I. Pierre.....	I. Pierre.....	3,92......	Formule d'interpolation.
I. Pierre, Joule et Playfair..	I. Pierre.	3,945.....	Méthode de Hope, Trallés, Rumford, Ekstrand, Despretz.
Plucker et Geissler....	Plucker......	3,80	

Les nombres obtenus par MM. Hällstrom, Despretz, H. Kopp et I. Pierre, 4°,10, 4°,00, 4°,08 et 3°,92, sont tellement voisins, qu'on peut les regarder comme l'expression exacte de la température du maximum de densité de l'eau.

Cet accord ne subsiste plus pour les valeurs de la densité de l'eau aux différentes températures. Voici, par exemple, la densité de l'eau à zéro d'après ces observateurs, celle de l'eau au maximum de densité étant prise pour unité.

	Volume à zéro.	Densité à zéro.
Hällstrom....	1,0001082	0,999892
Despretz.....	1,0001369	0,999862
Kopp.	1,0001232	0,999877
Pierre.......	1,0001192	0,99988098927

MM. Despretz, Pierre et Kopp ont suivi la même méthode, et pourtant ils sont arrivés à des résultats qui diffèrent à partir de la cinquième décimale, quoique chacun de ces observateurs compte au moins sur la sixième. M. Pierre a même poussé le scrupule jusqu'à donner onze décimales.

M. Rossetti pense que les observations de M. Despretz méritent le plus de confiance, parce qu'il a eu soin de déterminer le coefficient de dilatation cubique de ses instruments entre zéro et 28 degrés, tandis que les autres observateurs ont pris le coefficient moyen entre zéro et 100 degrés. On sait que les expériences de M. Regnault ont prouvé que ce coefficient va en augmentant avec la température. M. Rossetti a vérifié ce fait en prenant les coefficients de dilatation de ses appareils de 25 en 25 degrés.

Fig. 1.

L'appareil qui a servi à ces expériences est très-simple. M. Regnault l'a décrit dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. IX, 1843. On peut indifféremment le nommer *densimètre*, *voluménomètre* ou *dilatomètre*. C'est ce dernier nom que lui donne M. Kopp, pour le distinguer des instruments connus sous les deux premiers noms.

Il a la forme d'un gros thermomètre dont le tube divisé BC (*fig.* 1) communique, d'un côté avec le cylindre AB, de l'autre avec un entonnoir également cylindrique DC, se fermant par un petit chapeau rodé à l'émeri. On donne au réservoir AB des dimensions variables avec la quantité de liquide qu'on a à sa disposition.

Dans les instruments qui ont servi à ces recherches, le tube fin BC avait 12 centimètres de long sur 1 millimètre de diamètre. Il était parfaitement calibré et divisé en 100 portions d'égale capacité.

Le réservoir AB avait 18 centimètres de longueur sur 25 millimètres de diamètre. La capacité était d'à peu près 60 centimètres cubes.

L'entonnoir DC avait 12 millimètres de diamètre sur 40 de hauteur.

Avant de procéder à l'étude de la dilatation, on détermine la capacité de l'instrument à zéro, son poids, le poids de l'air qui occupe cette capacité, le coefficient de dilatation du verre de l'appareil et la capacité d'une division du tube fin.

Lorsque l'appareil est rempli du liquide qu'on veut étudier, on le place dans de la glace fondante ou dans un bain chauffé à une température déterminée, selon qu'on se propose de prendre la densité à zéro ou à une température plus élevée. Les thermomètres plongent dans le même bain et l'on ne fait les lectures que lorsque l'appareil a pris la température du bain. Pour cela on maintient cette température constante, au moins pendant une demi-heure. Lorsqu'on juge que l'appareil s'est mis en équilibre de température avec le bain, on retire le liquide contenu dans l'entonnoir et dans la partie supérieure du tube divisé. On y arrive facilement à l'aide de petits cônes de papier buvard qu'on roule entre les doigts et qu'on introduit dans la tige divisée. On amène ainsi le niveau du liquide à affleurer une division n. Si ce niveau ne change pas pendant dix minutes, on peut faire les lectures des thermomètres et de l'appareil. Les lectures faites, on sort l'appareil du bain, on le plonge dans de l'eau à la température de l'air ambiant; puis on l'essuie et on le porte dans la chambre des balances. Le second plateau de la balance porte pour tare un appareil à peu près de mêmes dimensions, plein de liquide, et fermé, qui dispense des corrections tenant à l'air déplacé par l'appareil.

En retranchant du poids obtenu le poids de l'instrument vide de liquide et d'air, on obtient le poids du liquide qui

occupe la capacité de l'instrument jusqu'à la division n, à la température indiquée par les thermomètres.

Soient :

P_t le poids du liquide;

W_t le volume qu'il occupe;

t la température.

La densité sera

$$d_t = \frac{P_t}{W_t}.$$

Appelons :

R_0 la capacité du réservoir, jusqu'à la division zéro à la température zéro;

k le coefficient de dilatation moyen entre zéro et t. A la température t, la capacité sera

$$R_t = R_0(1 + kt).$$

Si nous désignons de plus par :

π le poids du mercure qui remplit une division du tube;

D la densité du mercure;

$\frac{\pi}{D}$ sera le volume ou la capacité d'une division,

$n\frac{\pi}{D}$ le volume de n divisions.

Par conséquent, le volume occupé par le liquide lorsque son niveau affleure à la $n^{ième}$ division sera

$$W_t = R_t + n\frac{\pi}{D} = R_0(1 + kt) + n\frac{\pi}{D},$$

d'où

$$(1) \qquad d_t = \frac{P_t}{R_0(1 + kt) + n\frac{\pi}{D}},$$

formule qui sert à calculer la densité.

Lorsqu'on se sert de l'instrument pour étudier la dilatation d'un liquide dans des limites de température restreintes, par exemple pour la recherche du maximum de densité, une seule pesée suffit pour plusieurs déterminations. P_t reste constant dans la formule (1) et n seul varie. Dans

ces conditions, l'instrument n'est autre chose qu'un thermomètre très-sensible, dont les indications suivent les changements de volume du liquide.

Si l'on veut, au contraire, déterminer la densité du liquide à des températures plus différentes, P_t varie à chaque expérience, tandis que n peut à peu près rester constant. L'instrument se comporte ici comme un thermomètre à poids.

La valeur de ces recherches dépend principalement de l'exactitude des pesées et de la détermination des températures.

M. Rossetti s'est servi pour ses expériences d'une balance sensible au demi-milligramme pour une charge de 1 kilogramme dans chaque plateau. Il avait d'ailleurs profité de son séjour au laboratoire de M. Regnault pour déterminer les dilatations cubiques de ses instruments. Ces déterminations exigent l'emploi d'un poids considérable de mercure; la grande balance du Collége de France, sensible au milligramme pour une charge de 5 kilogrammes par plateau, se prête très-bien à ces expériences.

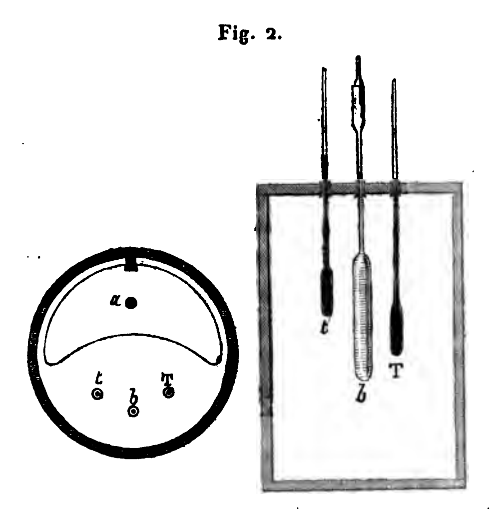
Les thermomètres, construits par M. Fastré, sont à tiges bien calibrées et à divisions arbitraires. Ils ont été comparés avec les thermomètres étalons de M. Regnault.

Il est nécessaire de prendre certaines précautions pour être sûr qu'au moment où l'on fait les lectures, l'appareil et les thermomètres ont pris la température du bain dans lequel ils sont plongés.

On se sert pour cela d'un bain d'eau consistant en un cylindre de laiton d'environ 45 centimètres de longueur sur 25 centimètres de diamètre. Les parois et le fond sont réunis par une soudure forte, ce qui permet d'élever la température de l'eau en chauffant directement le fond du cylindre. Le couvercle porte une série de tubulures dans lesquelles on fixe à l'aide d'un bouchon les appareils et les thermomètres dont les réservoirs plongent dans l'eau. Un agitateur, animé d'un mouvement alternatif de haut en bas

et de bas en haut, permet de rendre uniforme la température de toutes les couches d'eau.

Fig. 2.



La *fig.* 2 montre la disposition de l'appareil :
b est l'instrument ;
t et T sont deux thermomètres ;
a l'agitateur.

Pour porter l'eau à une température déterminée, on se sert d'une lampe à gaz, à double courant d'air, dont on peut régler la flamme au moyen d'une vis régulatrice. On commence par chauffer l'eau jusqu'à une température un peu inférieure à celle à laquelle on veut faire les observations. On diminue ensuite la flamme, et après quelques tâtonnements on arrive à la régler de manière que la chaleur qu'elle communique au bain fait exactement équilibre à la chaleur perdue par rayonnement.

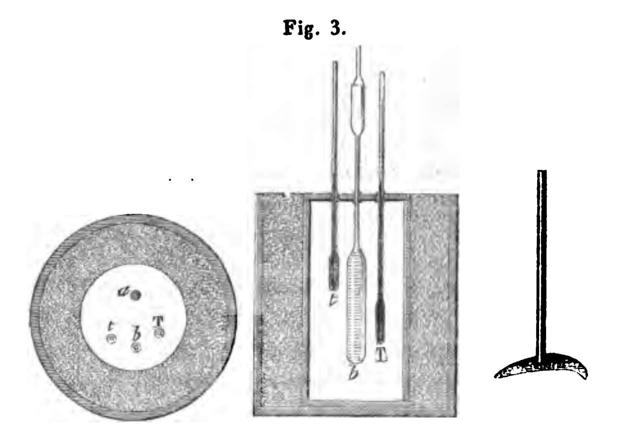
Les thermomètres deviennent alors stationnaires, et l'on peut faire les lectures sans craindre des différences de température entre l'appareil et les thermomètres.

Lorsqu'on veut observer à des températures inférieures à zéro, on remplace l'eau par un mélange de chlorure de calcium cristallisé et de glace pilée. En variant les propor-

tions de ces deux substances, il est facile d'obtenir des températures de zéro à — 20 et à — 32 degrés centigrades.

Pour soustraire autant que possible le mélange aux influences du milieu ambiant, M. Rossetti place le vase qui le contient dans un seau en bois d'un diamètre double, et remplit de sciure de bois bien sèche l'intervalle annulaire compris entre les parois du vase et celles du seau (*fig.* 3).

Fig. 3.



Il est essentiel d'agiter continuellement le mélange à l'aide d'un agitateur en bois, pour empêcher la formation de gros morceaux de glace qui briseraient les instruments.

Le Mémoire de M. Rossetti contient des indications très-précises sur les diverses opérations, des exemples du calcul des expériences et des tableaux comprenant toutes les données numériques auxquelles il est arrivé.

Nous nous contenterons de reproduire deux colonnes d'un de ses tableaux pour montrer la grande régularité des résultats.

Températures.	Densité de l'eau distillé.
— 0,38	0,9999720
— 0,13	0,9999850
— 0,06	0,9999920
0	1,0000000
0,31	1,0000230

Températures.	Densité de l'eau distillée.
0,87	1,0000520
1,13	1,0000630
1,63	1,0000860
2,00	1,0000987
2,19	1,0001037
3,13	1,0001246
4,00	1,0001292
4,26	1,0001289
4,51	1,0001284
4,64	1,0001270
4,76	1,0001260
4,89	1,0001252
5,01	1,0001232
5,14	1,0001210
5,26	1,0001190
5,39	1,0001176
5,51	1,0001150
5,64	1,0001123
5,76	1,0001095
5,89	1,0001059
6,01	1,0001030
6,14	1,0000995
6,26	1,0000960
6,39	1,0000920
6,51	1,0000870
6,64	1,0000825
6,76	1,0000775
6,89	1,0000720
7,01	1,0000670
7,14	1,0000624
7,26	1,0000570
7,32	1,0000530
7,39	1,0000500

Il résulte de cette série que la température du maximum $= 4^{\circ},10$ pour une densité de 1,0001300, celle de l'eau à zéro étant prise pour unité.

En prenant la moyenne de quatre séries analogues, M. Rossetti trouve pour température du maximum 4°,07 à une densité = 1,0001340.

Le tableau suivant, calculé de demi-degré en demi-degré de zéro à 8°,50 et de degré en degré jusqu'à 50 degrés, contient les densités de l'eau distillée en prenant pour unité celle de l'eau à zéro ou celle de l'eau à 4°,07, et les volumes correspondants.

TABLEAU *contenant les valeurs de la densité et du volume de l'eau distillée de* 0 *à* 50 *degrés.*

d_t = densité à t, $d_0 = 1$; D_t = densité à t^0, $D_{4,07} = 1$;
v_t = volume à t, $v_0 = 1$; V_t = volume à t_0, $V_{4,07} = 1$.

t	d_t	v_t	D_t	V_t
0°	1,0000000	1,0000000	0,9998660	1,0001340
0,5	1,0000331	0,9999669	0,9998990	1,0001010
1	1,0000608	0,9999392	0,9999267	1,0000733
1,5	1,0000822	0,9999178	0,9999482	1,0000518
2	1,0001010	0,9998990	0,9999669	1,0000331
2,5	1,0001153	0,9998847	0,9999814	1,0000186
3	1,0001258	0,9998742	0,9999917	1,0000083
3,5	1,0001315	0,9998685	0,9999973	1,0000027
4	1,0001338	0,9998662	0,9999998	1,0000002
4,07	1,0001340	0,9998660	1,0000000	1,0000000
4,5	1,0001325	0,9998675	0,9999982	1,0000018
5	1,0001280	0,9998720	0,9999939	1,0000061
5,5	1,0001190	0,9998810	0,9999850	1,0000150
6	1,0001070	0,9998930	0,9999727	1,0000273
6,5	1,0000916	0,9999084	0,9999572	1,0000428
7	1,0000720	0,9999279	0,9999380	1,0000620
7,5	1,0000492	0,9999508	0,9999150	1,0000850
8	1,0000248	0,9999751	0,9998910	1,0001090
8,46	1,0000000	1,0000000	0,9998660	1,0001340
9^d	0,99996	1,00004	0,99982	1,00018
10	0,99988	1,00012	0,99975	1,00025
11	0,99978	1,00022	0,99965	1,00035
12	0,99968	1,00032	0,99955	1,0,045

t	d_t	v_t	D_t	V_t
13°	0,99956	1,00044	0,99944	1,00056
14	0,99943	1,00057	0,09930	1,00070
15	0,99929	1,00071	0,99916	1,00084
16	0,99913	1,00087	0,99901	1,00099
17	0,99897	1,00103	0,99884	1,00116
18	0,99879	1,00121	0,99866	1,00135
19	0,99860	1,00141	0,99847	1,00155
20	0,99839	1,00161	0,99826	1,00175
21	0,99819	1,00182	0,99805	1,00197
22	0,99797	1,00204	0,99782	1,00220
23	0,99774	1,00227	0,99759	1,00242
24	0,99751	1,00250	0,99735	1,00266
25	0,99726	1,00275	0,99711	1,00290
26	0,99699	1,00302	0,99686	1,00315
27	0,99673	1,00229	0,90659	1,00342
28	0,99645	1,00356	0,99632	1,00370
29	0,99617	1,00384	0,99604	1,00399
30	0,99588	1,00413	0,99575	1,00428
31	0,99558	1,00444	0,99545	1,00457
32	0,99528	1,00474	0,99515	1,00487
33	0,99497	1,00505	0,99485	1,00519
34	0,99465	1,00538	0,99453	1,00551
35	0,99422	1,00581	0,99420	1,00584
36	0,99398	1,00606	0,99385	1,00619
37	0,99362	1,00642	0,99350	1,00655
38	0,99326	1,00679	0,99314	1,00694
39	0,99287	1,00717	0,99276	1,00732
40	0,99250	1,00755	0,99238	1,00770
41	0,99212	1,00794	0,99199	1,00808
42	0,99173	1,00834	0,99160	1,00848
43	0,99134	1,00873	0,99121	1,00888
44	0,99094	1,00914	0,99081	1,00929
45	0,99052	1,00956	0,99040	1,00971
46	0,99011	1,00999	0,99000	1,01013
47	0,98969	1,01043	0,98960	1,01056
48	0,98927	1,01088	0,98919	1,01102
49	0,98884	1,01134	0,98877	1,01148
50	0,98843	1,01181	0,98835	1,01194

De l'ensemble des expériences de M. Rossetti il résulte :
1° La température du maximum de densité de l'eau dis-

tillée est de 4°,07, valeur un peu supérieure à celle de 4 degrés donnée par Despretz et très-voisine de 4°,08 donnée par M. Kopp.

2° En prenant pour unités le volume et la densité de l'eau à la température du maximum, le volume et la densité à zéro sont :

$$V_0 = 1,000134, \qquad D_0 = 0,999866,$$

nombres très-voisins de ceux de Despretz,

$$V_0 = 1,000136, \qquad D_0 = 0,999862,$$

et notablement différents de ceux donnés par M. I. Pierre,

$$V_0 = 1,000119, \qquad D_0 = 0,999881,$$

et par M. Kopp,

$$V_0 = 1,000123, \qquad D_0 = 0,999877.$$

3° La courbe de dilatation n'est pas symétrique des deux côtés du maximum. M. Despretz avait déjà fait cette remarque et les formules de M. Kopp l'impliquent aussi. D'après ces formules, l'eau aurait à 8°,24 la même densité qu'à zéro. D'après les expériences de M. Rossetti, l'eau aurait la même densité à la température de 8°,46 et à zéro.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER,

PAR M. WURTZ.

Recherches sur le groupe de l'indigo bleu; par MM. A. Baeyer et C.-A. Knop (1).

On ne connaît parmi les dérivés de l'indigo bleu que deux substances qui renferment 8 atomes d'oxygène, savoir : l'indigo blanc et l'isatine. Ce dernier corps a été l'objet d'un grand nombre de travaux : mais on n'a point réussi à le transformer sans lui faire subir une décomposition profonde, en dérivés offrant des relations de parenté simples avec un corps parfaitement connu. On sait que, sous l'influence des réactifs oxydants, l'isatine donne des produits d'oxydation moins riches en carbone, tels que l'acide nitrosalicylique, l'aniline, l'acide picrique. La formation de ces corps montre les relations de l'isatine, et par conséquent de l'indigo, avec le groupe phénylique, sans donner un aperçu net de la constitution de ces corps. De même les essais de réduction qui ont été tentés par Laurent et par M. Schützenberger ont conduit à la découverte de produits plus compliqués que l'isatine, tels que l'isatyde, l'indine, l'hydrindine, et qui ne jettent aucun jour sur sa constitution. Dans les recherches qu'ils ont entreprises pour éclaircir la constitution de l'indigo, les auteurs ont cherché à éviter ce double écueil ou de séparer du charbon de l'isatine ou de donner naissance à des dérivés plus compliqués.

I. *Produits de réduction de l'isatine et leurs dérivés.* — La réduction de l'isatine fournit deux nouveaux corps de la composition $C^8H^7AzO^2$ et C^8H^7AzO. L'acide isatique $C^8H^7AzO^3$ étant pris pour point de départ, on constate entre ces trois corps les mêmes relations qu'entre l'acide pyrogallique, l'acide oxyphénique et le phénol. On peut les envisager comme dérivés du

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXL, p. 1 (nouvelle série, t. LXIV); octobre 1866.

groupe C^8H^7Az, qu'on peut nommer *indol*, par la substitution de un, deux, trois groupes HO à 1, 2, 3 atomes d'hydrogène :

$C^8H^7AzO^3 = C^8H^4Az(HO)^3$ trioxindol (acide isatique),
$C^8H^7AzO^2 = C^8H^5Az(HO)^2$ dioxindol (acide hydrindique),
$C^8H^7AzO = C^8H^6Az(HO)$ oxindol (1).

Les propriétés chimiques de ces trois corps autorisent ce rapprochement. Resterait à déterminer la constitution du groupe C^8H^7Az et les places qu'y occupent les groupes HO. Les trois corps oxygénés donnant de l'aniline par fusion avec la potasse caustique, et l'isatine donnant de l'acide picrique lorsqu'on la traite par l'acide azotique, on peut admettre que l'indol renferme le groupe de la benzine, et, de plus, que l'azote est contenu dans ce groupe. Après avoir discuté les hypothèses qu'on peut faire sur les rapports du septième et du huitième atome de carbone avec le groupe benzique, les auteurs arrivent à cette conclusion, que les deux atomes de carbone sont unis entre eux, avec le groupe benzique et avec l'azote, de telle sorte qu'il en résulte une chaîne de la forme :

$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CH^2 \diagdown \\ \\ \diagdown Az \diagup\!\!\!\diagup \end{matrix} CH \quad (2).$$

Quant à la position des groupes HO, l'auteur les exprime par les formules suivantes :

$$C^6H^3(HO) \begin{matrix} \diagup C(HO)^2 \diagdown \\ \\ \diagdown Az \diagup\!\!\!\diagup \end{matrix} CH, \text{ acide isatique.}$$

$$C^6H^3(HO) \begin{matrix} \diagup CO \diagdown \\ \\ \diagdown Az \diagup\!\!\!\diagup \end{matrix} CH, \text{ isatine.}$$

$$C^6H^3(HO) \begin{matrix} \diagup CH(HO) \diagdown \\ \\ \diagdown Az \diagup\!\!\!\diagup \end{matrix} CH, \text{ dioxindol (acide hydrindique).}$$

$$C^6H^3(HO) \begin{matrix} \diagup CH^2 \diagdown \\ \\ \diagdown Az \diagup\!\!\!\diagup \end{matrix} CH, \text{ oxindol.}$$

(1) C = 12; H = 1; O = 16.

(2) Dans cette formule, un trait d'union marque l'échange de deux affi-

Dioxindol (acide hydrindique). — L'isatine, c'est-à-dire l'anhydride du trioxindol, est réduite facilement en isatyde, dans une solution acide. L'isatyde, étant traitée par l'amalgame de sodium, est convertie en dioxindol, et celui-ci peut être ramené de nouveau, par oxydation, en isatyde et en isatine.

L'isatyde est donc un corps intermédiaire entre le dioxindol et le trioxindol, une sorte d'alloxantine :

Isatine...............	$C^8H^5AzO^2$
Isatyde..............	$C^{16}H^{12}Az^2O^4$
Dioxindol...........	$C^8H^7AzO^2$

En solution alcaline, le trioxindol est converti immédiatement en dioxindol, de telle sorte que l'amalgame de sodium donne directement du dioxindol avec l'isatine, sans qu'il se forme de l'isatyde. Pour effectuer cette réduction, on traite l'isatine par l'eau et on ajoute peu à peu des fragments d'amalgame à 5 pour 100 de sodium, en évitant une élévation de température. La réduction est terminée lorsque la liqueur a pris une teinte d'un jaune foncé. Le sel de soude du dioxindol se sépare de la solution concentrée, d'abord en petits cubes incolores, à la fin en croûtes. On dissout alors toute la masse dans une petite quantité d'eau, on neutralise par l'acide chlorhydrique et on précipite par le chlorure de baryum. Le sel de baryte se dépose des solutions concentrées en petites paillettes, des solutions étendues sous forme de petits cubes. Après l'avoir lavé, on le dissout dans 16 parties d'eau, on le décompose par l'acide sulfurique, et on abandonne le tout dans un flacon bouché.

Le dioxindol se sépare en cristaux volumineux brunâtres qu'il est facile de séparer par lévigation du sulfate de baryte. On en obtient une nouvelle quantité en évaporant l'eau mère dans le vide. Il faut éviter l'accès de l'air pendant cette évaporation.

Le dioxindol cristallise en aiguilles groupées. Il se dépose de solutions moyennement concentrées en prismes rhomboïdaux droits. En le faisant cristalliser dans l'alcool, on l'obtient en cristaux transparents d'un blanc éclatant, inaltérables à l'air, solubles

---

nités; deux traits d'union superposés marquent l'échange de quatre affinités. Cette notation, dont je me sers depuis longtemps, indique clairement la pensée de l'auteur. A. W.

dans 12 parties d'eau froide, dans 6 parties d'eau bouillante, dans 15 parties d'alcool absolu froid et dans 10 parties d'alcool bouillant. A 130 degrés, ils commencent à se décomposer; à 180 degrés, ils fondent en un liquide violet qui laisse dégager de l'aniline à 195 degrés. Leur composition répond à la formule $C^8H^7AzO^2$. La solution de dioxindol, d'abord incolore, se colore à l'air en absorbant de l'oxygène. Elle devient d'abord rose, ensuite plus foncée. Chauffée au contact de l'air, elle se colore en rouge; le résidu de l'évaporation renferme de l'isatine et des produits de condensation.

Le dioxindol forme, avec l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique, des combinaisons cristallisables qui renferment, la première $C^8H^7AzO^2, HCl$, la seconde $C^8H^7AzO^2, SH^2O^4 + H^2O$.

L'acide nitrique attaque vivement le dioxindol. Lorsqu'on chauffe la combinaison argentique de ce dernier corps à 60 degrés, il se sépare à la surface des gouttes d'essence d'amandes amères, en même temps que de l'argent est réduit.

Le dioxindol renferme deux résidus OH (oxhydryle); il peut donc admettre 2 équivalents de métal à la place de 2 atomes d'hydrogène. Toutefois, à l'exception du sel de plomb, ses combinaisons ne renferment qu'un équivalent de métal.

L'auteur décrit les sels suivants :

Dioxindol sodique, $C^8H^6NaAzO^2 + 2H^2O$. — Paillettes brillantes solubles dans l'eau.

Dioxindol barytique, $C^{16}H^{12}\overset{II}{Ba}Az^2O^4 + 4H^2O$. — Petits cristaux cubiques incolores, insolubles dans l'eau et dans l'alcool faible.

Dioxindol cuivrique, rhomboèdres bleus.

Dioxindol argentique, $C^8H^6AgAzO^2$. — Précipité blanc cristallin.

Il paraît exister une combinaison du sel monoargentique et du sel diargentique. Elle renferme $C^{16}H^{11}Ag^3Az^2O^4 + 5H^2O$.

Dioxindol plombique, $C^8H^5Pb''AzO^2 + 2H^2O$. — Précipité blanc formé par de petits cristaux.

Dans le dioxindol, un ou deux atomes d'hydrogène peuvent être remplacés par du chlore ou par du brome.

Lorsqu'on dirige un courant très-lent de chlore dans une solution saturée à froid de dioxindol, il se sépare bientôt de petites aiguilles jaunes de dioxindol monochloré $C^8H^6ClAzO^2$. Ce corps

est moins soluble dans l'eau et dans l'alcool que le dioxindol. Par l'action prolongée du chlore, il se sépare de la solution de dioxindol des paillettes verdâtres qui sont le dérivé dichloré $C^8H^5Cl^2AzO^2$.

Lorsqu'on fait réagir le brome sur une solution aqueuse saturée de dioxindol, il se sépare des paillettes orangées de dioxindol dibromé, tandis que l'eau filtrée et concentrée laisse déposer des cristaux de dioxindol monobromé. Ce dernier corps est assez soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il cristallise en belles aiguilles d'un jaune pâle. A 130 degrés, il se colore en violet; il fond, à 165 degrés, en un liquide violet.

Les dérivés chlorés du dioxindol sont probablement identiques avec les acides β-chlorisatique et β-bichlorisatique de M. Erdmann.

Nitrosodioxindol, $C^8H^6(AzO)AzO^2$. — Le dioxindol est plus facilement attaqué par l'acide nitrique que l'isatine, et donne naissance à divers produits de dédoublement. La solution alcoolique de dioxindol est attaquée par l'acide nitreux. Par une action prolongée, il se forme de l'éther benzoïque qui se sépare par l'addition de l'eau. Le premier produit de cette action est le nitrosodioxindol.

Pour le préparer, on sature 10 parties d'alcool absolu par l'acide nitreux et on y verse la solution alcoolique concentrée d'une partie de dioxindol. On ajoute ensuite 5 parties de carbonate de potasse en poudre fine suspendue dans l'alcool absolu, et on agite jusqu'à ce que la masse se colore en rouge, avec un faible dégagement de chaleur. Après le refroidissement, on lave la masse avec de l'alcool absolu; on dessèche la poudre, on la dissout dans l'eau et on précipite le nitrosodioxindol par l'acide chlorhydrique. On le purifie en le dissolvant à plusieurs reprises dans la potasse, traitant par le charbon animal et précipitant par l'acide chlorhydrique. C'est une poudre cristalline, jaunâtre ou une masse feutrée de petites aiguilles. Il se dépose de l'eau, dans laquelle il est peu soluble, en aiguilles recourbées et très-friables. Il fond entre 300 et 310 degrés. Par le refroidissement, la masse devient cristalline; à 340 degrés, elle se sublime en aiguilles incolores.

Soumise à l'ébullition avec une solution alcoolique d'ammo-

niaque, le nitrosodioxindol ne donne pas la coloration rouge-violette du dioxindol.

En dissolvant le nitrosodioxindol dans l'ammoniaque très-étendue et en évaporant, on obtient une combinaison ammoniacale $C^8H^5(AzH^4)(AzO)AzO^2 + \frac{1}{2}H^2O$, qui se sépare en lamelles brillantes. La combinaison barytique $C^8H^4Ba(AzO)AzO^2$ et la combinaison argentique $C^8H^4Ag^2(AzO)AzO^2$ sont insolubles dans l'eau.

Bromonitrosodioxindol, $C^8H^4Br^2(AzO)AzO^2 + 3H^2O$. — Ce corps se précipite lorsqu'on ajoute de l'eau de brome à une solution aqueuse de nitrosodioxindol. Peu soluble dans l'eau, il se dissout mieux dans l'alcool, qui le laisse déposer en brillantes aiguilles groupées. Il se dissout dans la potasse. L'acide nitrique d'une densité de 1,2 est sans action sur lui. L'acide fumant le dissout sans l'altérer. Il en est de même de l'acide sulfurique concentré, d'où l'eau le précipite. Il fond à 275 degrés, après avoir perdu son eau à 140 degrés. A une température plus élevée, il se sublime en paillettes blanches.

Azodioxindol, $C^8H^6Az^2O^2$. — On l'obtient en faisant bouillir le nitrosodioxindol dans beaucoup d'eau, avec 6 parties de sulfate ferreux et de la potasse caustique en excès, filtrant la liqueur et précipitant par l'acide chlorhydrique. L'azodioxindol se sépare en aiguilles prismatiques incolores, peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool bouillant.

L'acide sulfurique concentré le dissout. La solution alcoolique d'ammoniaque ne le colore pas à l'ébullition. L'eau bromée précipite de la solution aqueuse des flocons d'un dérivé bromé. L'azodioxindol fond à 300 degrés, mais se sublime, déjà à 260 degrés, en tables carrées, incolores et brillantes.

L'azodioxindol se forme par la réduction du nitrosodioxindol, comme l'acide azobenzoïque de M. Strecker se forme avec l'acide nitrobenzoïque.

En ajoutant de l'ammoniaque à une solution aqueuse d'azodioxindol, additionnée de nitrate d'argent, on obtient un précipité blanc cristallin qui renferme $C^8H^4Ag^2Az^2O^2$.

Azoxindol, $C^8H^6Az^2O + \frac{1}{2}H^2O$. — Ce corps se forme par la réduction du dioxindol, au sein d'une liqueur acide, au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, ou mieux encore, au

moyen de l'amalgame de sodium. Pour le préparer, il est inutile d'isoler d'abord le dioxindol à l'état de pureté. On peut se contenter de réduire l'isatine à l'aide de l'amalgame de sodium, ainsi qu'il a été dit plus haut, et d'ajouter ensuite de l'eau à la solution, de manière qu'elle renferme 100 parties d'eau sur 1 d'isatine employée. Cette liqueur est acidulée par l'acide chlorhydrique, chauffée au bain-marie et traitée par l'amalgame de sodium qu'on ajoute par petites portions, en prenant soin que la liqueur soit toujours acide. La fin de la réaction peut être reconnue à ce que la liqueur reste jaune, même en devenant alcaline, et qu'elle cède à l'éther un corps qui se sépare par l'évaporation en aiguilles cristallines.

On neutralise alors avec la soude, on évapore jusqu'à ce que des gouttes oléagineuses apparaissent à la surface, et on laisse reposer pendant vingt-quatre heures. L'oxindol se sépare sous forme de longues aiguilles jaunes fortement réfringentes. On en obtient une plus grande quantité par l'évaporation de l'eau mère. On le purifie par une nouvelle cristallisation dans l'eau bouillante. Il se présente alors en longues aiguilles incolores ou en groupes de cristaux penniformes. Ces cristaux fondent à 120 degrés en un liquide qui se prend de nouveau à 110 degrés. Chauffée plus fortement, en petites quantités, la substance distille sous forme d'une huile incolore ou faiblement colorée en rouge. Elle fond dans l'eau et s'y dissout abondamment. Par le refroidissement, la solution se trouble d'abord et laisse ensuite déposer des cristaux. Par l'évaporation de la solution concentrée, il se sépare à la surface des gouttes oléagineuses qui consistent en oxindol fondu. Ce corps est soluble dans l'alcool et dans l'éther. Avec la potasse, il forme une combinaison bien cristallisée. Avec les sels de baryte, de cuivre, de chaux et l'acétate de plomb basique, il donne des précipités. La solution d'oxindol réduit, par une longue ébullition, le nitrate d'argent additionné d'ammoniaque, en donnant un miroir d'argent.

On obtient une combinaison argentique C^8H^6AgAzO, sous forme d'un précipité blanc volumineux, en ajoutant avec précaution de l'ammoniaque à une solution saturée et froide d'oxindol dans l'eau.

Le chlorhydrate d'oxindol C^8H^7AzO, HCl cristallise en cris-

taux aciculaires réunis en faisceaux, par le refroidissement d'une solution d'oxindol dans parties égales d'acide chlorhydrique et d'eau.

Bromoxindol, C^8H^6BrAzO. — On obtient ce corps en ajoutant de l'eau de brome à une solution froide saturée d'oxindol. Le corps bromé se sépare en cristaux blancs penniformes, qui prennent par la dessiccation un aspect gris. Ils fondent à 176 degrés. Ils sont insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

Tribromoxindol, $C^8H^4Br^3AzO + 2H^2O$. — Cette substance se forme lorsqu'on ajoute du brome à une solution aqueuse d'oxindol et qu'on chasse l'excès de brome à l'aide de la chaleur. Elle se dépose en cristaux penniformes d'une couleur blanc-violet sale, insolubles dans l'eau, solubles dans la potasse, d'où l'acide chlorhydrique les précipite inaltérés. Ils commencent à brunir à 155 degrés et se décomposent à 270, sans fondre. Ils renferment 2 molécules d'eau de cristallisation qui se dégagent à 130 degrés.

Nitrosooxindol, $C^8H^6(AzO)AzO$. — On obtient ce corps en dirigeant un courant d'acide nitreux dans une solution aqueuse d'oxindol (à 1 pour 100) jusqu'à ce qu'une portion de la liqueur laisse déposer des cristaux par le frottement avec une baguette. Généralement il suffit de faire passer le courant de gaz nitreux pendant une heure. La liqueur se prend alors immédiatement ou au bout de vingt-quatre heures en une bouillie d'aiguilles longues, fines, d'un jaune d'or, qui se feutrent par la dessiccation. Ce corps est très-peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool. La potasse le dissout en prenant une couleur rouge-brun. L'acide chlorhydrique le précipite inaltéré de cette solution. Chauffé, il se décompose vivement. Lorsqu'on le dissout dans le nitrate d'argent et qu'on ajoute à la solution de l'ammoniaque très-étendue, il se forme un précipité floconneux orangé, d'une combinaison argentique $C^8H^5Ag(AzO)AzO$.

Bromonitrosooxindol, $C^8H^5Br(AzO)AzO$. — Aiguilles brillantes qui se forment lorsqu'on ajoute de l'eau de brome à une solution froide de nitrosooxindol.

Tribromonitrosooxindol, $C^8H^3Br^3(AzO)AzO$. — Il se forme lorsqu'on ajoute du brome à une solution aqueuse de nitrosooxindol et qu'on chasse l'excès de brome par la chaleur; ce sont des

paillettes orangées, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant, fusibles à 162 degrés; le corps fondu commence à se sublimer à 190 degrés en longs cristaux prismatiques.

Amidooxindol. — Ce corps se forme lorsqu'on traite le nitrosooxindol par l'étain et l'acide chlorhydrique; la réaction terminée, on chasse la plus grande partie de cet acide par l'évaporation, on reprend par l'eau, on précipite l'étain par l'acide sulfhydrique, puis on évapore au bain-marie en consistance sirupeuse. Dans une atmosphère sèche, ce sirop laisse déposer des mamelons incolores qui sont le chlorhydrate d'amidooxindol

$$C^8H^6(AzH^2)AzO, HCl.$$

Ce corps se dissout dans l'alcool; à 80 degrés, il perd de l'acide chlorhydrique; à 170 degrés, il se décompose complétement.

Lorsqu'on réduit le nitrosooxindol en le chauffant avec du vitriol vert et une quantité pas trop grande de potasse caustique, il se forme une matière colorante à reflets métalliques verts, et qui donne une solution analogue à celle de la fuchsine. Cette matière colorante paraît être un corps intermédiaire entre le nitrosooxindol et l'amidooxindol. Les auteurs y reviendront.

Ils résument de la manière suivante les résultats auxquels ils sont arrivés.

L'acide isatique est un produit de substitution trioxydé, qui peut être converti successivement, par réduction, en un corps dioxydé et en un corps monoxydé. Ces deux derniers se combinent avec 1 molécule d'acide chlorhydrique, et donnent, avec le brome des produits de substitution, avec l'acide nitrique des dérivés nitrosiques capables d'être réduits. Toutefois, le dioxindol et l'oxindol se comportent d'une manière différente.

Les nouveaux corps qui ont été analysés sont les suivants :

Dioxindol..................	$AzC^8H^5(HO)^2$.
Chlorhydrate de dioxindol....	$AzC^8H^5(HO)^2, HCl$.
Chlorodioxindol.......... ..	$AzC^8H^4Cl(HO)^2$.
Bichlorodioxindol...........	$AzC^8H^3Cl^2(HO)^2$.
Bromodioxindol............	$AzC^8H^4Br(HO)^2$.
Bibromodioxindol...........	$AzC^8H^3Br^2(HO)^2$.
Nitrosodioxindol............	$AzC^8H^4(AzO)(HO)^2$.
Bromonitrosodioxindol.......	$AzC^8H^3Br(AzO)(HO)^2$.

Azodioxindol..............	$AzC^8H^4Az(HO)^2$.
Azoxindol..................	$AzC^8H^5Az(HO)$.
Oxindol....................	$AzC^8H^6(HO)$.
Chlorhydrate d'oxindol......	$AzC^8H^6(HO), HCl$.
Bromoxindol................	$AzC^8H^5Br(HO)$.
Tribromoxindol.............	$AzC^8H^3Br^3(HO)$.
Nitrosooxindol.............	$AzC^8H^5(AzO)(HO)$.
Bromonitrosooxindol........	$AzC^8H^4Br(AzO(HO)$.
Tribromonitrosooxindol......	$AzC^8H^2Br^3(AzO)(HO)$.
Chlorhydrate d'amidooxindol.	$AzC^8H^5(AzH^2)(HO), HCl$.

Réduction des combinaisons aromatiques au moyen de la poussière de zinc; par M. Ad. Baeyer (1).

Le phénol est réduit directement et facilement en benzine lorsqu'on le fait passer en vapeurs sur de la poudre de zinc chauffée. La benzine ainsi formée possède une odeur agréable de géranium, due sans doute à un produit accessoire, peut-être à l'éther phénylique de M. Limpricht. Il se forme en même temps des produits secondaires à point d'ébullition plus élevé. L'oxhydryle acide est pareillement réduit par la poudre de zinc; ainsi l'acide benzoïque et l'acide phtalique donnent de l'essence d'amandes amères.

MM. Baeyer et Knop ont réussi à réduire l'isatine en oxindol C^8H^7AzO. Ce dernier corps est réduit à son tour lorsqu'on le chauffe avec de la poudre de zinc, et converti en indol C^8H^7Az (2), qui est la substance mère du groupe indigo.

Sur quelques dérivés de l'acide oléique; par M. Otto Overbeck (3).

L'acide oléique, qui ne diffère de l'acide stéarique que par 2 atomes d'hydrogène en moins, ne peut pas être converti en ce dernier acide par l'action de l'hydrogène naissant. Mais il peut fixer par addition directe 2 atomes de brome pour en former un dibro-

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXL, p. 295 (nouvelle série, t. LXIV); décembre 1866.

(2) *Voir* p. 475.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXL, p. 39 (nouvelle série, t. LXIV); octobre 1866.

mure $C^{18}H^{34}Br^2O^2$, obtenu par M. Burg. Ce corps, en perdant 2HBr, se convertit en un acide $C^{18}H^{32}O^2$, qui diffère de l'acide oléique par 2H en moins, et que l'auteur nomme *stéarolique*. Soumis à l'oxydation, ce dernier acide se transforme, d'une part, en un acide oxygéné $C^{18}H^{32}O^4$, que l'auteur nomme *stéaroxylique*, et de l'autre en deux produits résultant à la fois d'un dédoublement et d'une oxydation, et qui sont l'acide azélaïque $C^9H^{16}O^4$ et son aldéhyde $C^9H^{16}O^3$. Enfin l'auteur décrit un acide qui se distingue de l'acide stéarique par O^2 en plus, et qu'il nomme *isodioxystéarique*. Tels sont les résultats les plus saillants de ce travail, dont nous allons donner une courte analyse.

Action du brome sur l'acide oléique; dibromure de l'acide oléique $C^{18}H^{34}Br^2O^2$. — Lorsqu'on ajoute du brome à de l'acide oléique froid, les deux corps se combinent avec dégagement de chaleur (Burg). Pour isoler le dibromure qui se forme, on ajoute au liquide rouge-brun une quantité de potasse suffisante pour enlever l'excès de brome et pour former une combinaison avec l'acide dibromé. Il faut éviter l'addition d'un excès d'alcali. La masse saponifiée est ensuite dissoute dans l'alcool étendu, et la solution filtrée est additionnée d'acide chlorhydrique. Il se sépare une liqueur dense jaune qui, lavée à l'eau et desséchée dans le vide, constitue le dibromure d'acide oléique. Ce corps est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il est inaltérable à 100 degrés, mais se décompose à 200.

Acide monobromoléique, $C^{18}H^{33}BrO^2$. — Ce corps se forme lorsqu'on fait réagir à la température ordinaire, sur le dibromure, une solution alcoolique de potasse dans la proportion d'au moins 2 équivalents de base pour 1 de bromure. L'acide monobromé se sépare par l'addition de l'acide chlorhydrique étendu. On le lave et on le dessèche dans le vide. C'est une huile jaunâtre, fluide, plus dense que l'eau, et douée comme le bibromure d'une odeur agréable de fruits.

Ce corps n'est point parfaitement pur. D'une part il renferme une petite quantité de dibromure, de l'autre une petite quantité d'acide stéarolique formé par la séparation de 2 molécules d'acide bromhydrique.

Acide stéarolique, $C^{18}H^{32}O^2$. — Pour obtenir cet acide, on chauffe l'acide monobromoléique pendant six à huit heures avec

une solution alcoolique d'au moins 2 équivalents de potasse. Il se sépare du bromure de potassium, et la liqueur filtrée additionnée d'acide chlorhydrique laisse déposer un corps solide qui est l'acide stéarolique.

Après l'avoir fondu et lavé à plusieurs reprises dans l'eau, on le dissout dans l'alcool, on filtre et on ajoute de l'eau aussi longtemps qu'il ne se produit pas un trouble permanent. L'acide stéarolique cristallise de cette solution en aiguilles blanches soyeuses; par une nouvelle cristallisation dans l'alcool, on l'obtient en longs prismes d'un blanc éclatant. Cet acide fond à 48 degrés. A 260 degrés il se colore légèrement en brun et distille presque sans altération.

Les sels de l'acide stéarolique se présentent généralement en beaux cristaux, et possèdent la propriété de devenir électriques par le frottement. L'auteur a analysé les sels suivants :

Stéarolate de baryum $\left.\begin{matrix}(C^{18}H^{31}O)^2\\ Ba''\end{matrix}\right\} O^2$.

Stéarolate de calcium $\left.\begin{matrix}(C^{18}H^{31}O)^2\\ Ca''\end{matrix}\right\} O^2 + H^2O$, mamelons formés par des aiguilles concentriques.

Stéarolate d'argent, $C^{18}H^{31}AgO^2$, précipité blanc grenu.

L'acide stéarolique se combine directement avec le brome pour former un dibromure $C^{18}H^{32}Br^2O^2$ liquide et un tétrabromure $C^{18}H^{32}Br^4O^2$ solide, cristallisable en lames blanches brillantes. Ce dernier composé prend naissance sous l'influence de la lumière solaire.

Dibromure de l'acide monobromoléique, $C^{18}H^{33}Br^3O^2$. — L'acide monobromoléique se comporte avec le brome comme l'acide oléique lui-même. Il en fixe 2 atomes pour former un dibromure qui constitue à l'état de pureté une huile épaisse transparente, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. La potasse alcoolique enlève à ce tribromure 2 atomes de brome, et convertit ensuite l'acide monobromoléique en acide stéarolique.

L'auteur s'est assuré que le dibromure de l'acide élaïdique décrit par M. Burg se convertit de même en acide stéarolique par l'action de la potasse alcoolique.

Action de l'acide nitrique fumant sur l'acide stéarolique. — Le liquide acide qui résulte de cette action laisse déposer une masse

grenue demi-solide, qui est un mélange de trois corps, savoir : d'acide stéaroxylique, d'acide azélaïque, et d'un corps oléagineux qui est l'aldéhyde de ce dernier acide. Pour séparer ces trois corps, on lave la masse demi-solide à l'eau chaude, qui dissout l'acide azélaïque. Dès que l'eau cesse de présenter une réaction acide, on verse le résidu dans l'alcool. Par le refroidissement, l'acide stéaroxylique se dépose.

Acide stéaroxylique, $C^{18}H^{32}O^{4}$. — On le purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau. Il forme des lames brillantes un peu jaunâtres qui apparaissent, sous un faible grossissement, en tables rhomboïdales obliques. Il fond à 86 degrés. Il est peu soluble dans l'alcool froid, très-soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Chauffé à 200 degrés, il ne s'altère que faiblement. Il est monobasique. Son sel d'argent, poudre blanche cristalline, renferme $C^{18}H^{31}AgO^{4}$. L'auteur a analysé un sel de baryum amorphe et résineux $\left.\begin{matrix}(C^{16}H^{29}O)^{2} \\ H^{4}Ba''\end{matrix}\right\} O^{6}$.

D'après sa composition, l'acide stéaroxylique serait homologue avec l'acide fumarique et son isomère, avec l'acide citraconique et ses isomères, enfin avec l'acide camphorique. Mais tous ces acides sont bibasiques et possèdent une autre constitution que l'acide stéaroxylique monobasique. Celui-ci représente un oxyde de l'acide stéarolique, c'est-à-dire un acide stéarolique dans lequel les affinités libres sont saturées par 2 O.

Acide azélaïque, $C^{9}H^{16}O^{4}$, *et aldéhyde azélaïque*, $C^{9}H^{16}O^{3}$. — L'eau mère, d'où l'acide stéaroxylique s'est déposé, se sépare au bout de quelque temps en deux couches, une huile jaune foncé et une liqueur alcoolique qui surnage. L'huile soumise à la distillation avec de l'eau passe avec les vapeurs aqueuses. On l'obtient ainsi incolore. Elle est fluide, plus légère que l'eau, dans laquelle elle est insoluble. Elle se dissout dans l'alcool et dans l'éther. La potasse, la soude et l'ammoniaque l'émulsionnent. La solution alcoolique donne, avec le nitrate d'argent, un précipité, surtout si l'on ajoute une goutte d'ammoniaque. Lorsqu'on chauffe, ce précipité noircit rapidement. Une analyse qui a été faite avec ce corps conduit à la formule $C^{9}H^{16}O^{3}$, qui serait celle de l'aldéhyde de l'acide azélaïque. Traité par le brome en présence de l'eau, ce

corps se convertit en effet en acide azélaïque $C^9H^{16}O^4$ qui se dépose du sein de l'eau bouillante en lames blanches et brillantes. Cet acide fond à 105 degrés. Il est peu soluble dans l'eau froide, mais se dissout dans l'eau chaude, dans l'alcool et dans l'éther. La solution aqueuse le laisse déposer en paillettes brillantes.

L'acide azélaïque est un des produits directs de l'oxydation de l'acide stéarolique. La solution obtenue par le lavage du produit brut en renferme une petite quantité.

Action de l'oxyde d'argent humide sur le bromure d'acide oléique et sur l'acide monobromoléique. — M. Burg a décrit, comme résultant de l'action de l'oxyde d'argent humide sur le bromure d'acide oléique, un acide oxyoléique $C^{18}H^{34}O^3$, qui constitue un liquide épais doué d'une odeur rance. L'auteur s'est assuré que le corps qui prend naissance dans cette réaction est un mélange de deux acides. Il les sépare en les combinant à la baryte et en épuisant les sels de baryte par l'éther. Le résidu, insoluble dans l'éther, décomposé par l'acide chlorhydrique, donne un acide solide que l'auteur nomme *isodioxystéarique*. Le sel de baryte, soluble dans l'éther, fournit par le même traitement un acide liquide qui est l'acide oxyoléique. L'auteur interprète la formation de ce corps en admettant que le dibromure perd d'abord H Br sous l'influence de l'oxyde d'argent, et que l'acide monobromoléique ainsi formé se convertit en acide oxyoléique d'après l'équation suivante :

$$C^{18}H^{33}BrO^2 + AgHO = AgBr + C^{18}H^{33}(HO)O^2.$$

Acide isodioxystéarique, $C^{18}H^{36}O^4$. — Ce corps représente de l'acide stéarique + O^2, ou de l'acide oxyoléique + H^2O. Il ne prend naissance qu'en très-petite quantité dans la préparation de ce dernier acide. Après l'avoir séparé à l'aide de l'acide chlorhydrique de son sel de baryte, on le dissout dans l'alcool bouillant. Par le refroidissement, la plus grande partie de l'acide se dépose en cristaux brillants qui apparaissent, sous un faible grossissement, en tables rhomboïdales très-bien formées. Le nouvel acide fond à 126 degrés, et se prend par le refroidissement en une masse non cristalline semblable à l'albâtre. Il est très-soluble dans l'éther. Il forme des sels cristallisables pour la plupart, et qui possèdent la propriété de devenir électriques par le frottement. L'auteur a

analysé le sel de calcium $\left.\begin{matrix}(C^{18}H^{33}O)^2\\ H^4\,Ca''\end{matrix}\right\} O^6 + H^2O$, le sel de baryum $\left.\begin{matrix}(C^{18}H^{33}O)^2\\ H^4\,Ba''\end{matrix}\right\} O^6$ et le sel d'argent $C^{18}H^{35}AgO^4$.

Sur les relations qui existent entre les produits d'oxydation graduelle et la constitution moléculaire des corps soumis à l'oxydation; par MM. E.-Th. Chapman et W. Thorp (1).

Ces expériences ont été entreprises dans le but d'apporter de nouveaux documents à la solution d'une des questions qui préoccupent le plus aujourd'hui les chimistes, la question de l'isomérie.

Par une série d'essais préalables, les auteurs se sont convaincus que l'acide acétique résiste parfaitement, à 100 et même à 130 degrés, à l'action d'une solution étendue d'acide chromique, préparée avec une solution de bichromate à 3, 5 et 8 pour 100 additionnée d'acide sulfurique. L'acide propionique résiste de même à l'action de ces solutions étendues d'acide chromique, mais à 100 degrés seulement. Chauffé pendant quatre heures à 130 degrés avec de l'acide chromique à 8 pour 100, il laisse dégager de l'acide carbonique en abondance. L'acide valérique se comporte comme l'acide propionique. L'acide caproïque n'est pas altéré lorsqu'on le chauffe au bain-marie avec une solution chromique à 5 pour 100.

Après avoir établi que des solutions étendues d'acide chromique n'agissent pas sur les acides précédents, l'auteur a soumis à l'oxydation, à l'aide de l'acide chromique étendu, un certain nombre de composés dont la constitution est bien connue.

Alcool éthylique. — Il ne donne que de l'acide acétique par l'action d'un excès d'acide chromique. Lorsque cet acide est en quantité insuffisante, il se forme en même temps de l'aldéhyde et de l'éther acétique.

Alcool amylique. — Il donne par l'oxydation de l'acide valérique et du valérate d'amyle qu'une action prolongée du réactif oxydant convertit entièrement en acide valérique.

L'*acétate de méthyle* donne, par l'oxydation complète, de l'acide acétique et de l'acide carbonique; l'acétate d'éthyle ne donne que

(1) *Journal of the Chemical Society*, 2e série, t. IV, p. 477.

de l'acide acétique; l'acétate d'amyle, de l'acide acétique et de l'acide valérique.

Le *nitrite d'amyle* donne de l'acide valérique et de l'acide nitrique, par l'oxydation complète; du valérate d'amyle par l'oxydation incomplète.

L'*iodure d'amyle* donne de l'iode et de l'acide valérique.

L'*iodure d'isopropyle* fournit de l'acide carbonique et de l'acide acétique.

L'*éthylamine* fournit de l'acide acétique, l'amylamine de l'acide valérique, l'éthyl-amylamine de l'acide valérique et de l'acide acétique.

L'*éthylène* donne de l'acide carbonique, l'amylène de l'acide acétique, le β-hexylène de l'acide propionique et de l'acide acétique. Les auteurs expriment ces résultats par les équations suivantes :

Éthylène.... $C^2H^4 + O^6 = 2CO^2 + 2H^2O$ (1).
Amylène.... $C^5H^{10} + O^7 = 2C^2H^4O^2 + CO^2 + H^2O$.
β-Hexylène.. $C^6H^{12} + O^7 = C^3H^6O^2 + C^2H^4O^2 + CO^2 + H^2O$.

De plus, ils en tirent certaines conclusions concernant l'arrangement des atomes dans les molécules de ces carbures d'hydrogène, et expriment cet arrangement par les formules suivantes :

```
                       H   H                       H   H
              H         \ /   H               H     \ /   H   H
H       H     |          C    |               |      C    |   |
 \     /      |         / \   |               |     / \   |   |
  C = C     H-C  - C  - C  - C-H          H-C  - C  - C  - C  - C -H (2)
 /     \      |    |    |    |                |    |    |    |    |
H       H     H    H    H    H                H    H    H    H    H
```

Éthylène. — Amylène. — β-Hexylène.

On sait que le point d'ébullition de l'alcool amylique varie de 128 à 132 degrés. Après avoir soumis un échantillon de cet alcool à de nombreuses distillations fractionnées, les auteurs en ont séparé deux portions, l'une ayant passé en grande partie à 128 degrés, l'autre ayant passé en grande partie vers 132. Toutes deux ont donné à l'analyse des nombres s'accordant avec la formule

(1) $C = 12$; $H = 1$; $O = 16$.

(2) L'amylène et le β-hexylène contiendraient donc une chaîne latérale CH^2 qui serait liée à 2 atomes de carbone de la chaîne principale.

A. W.

$C^5H^{12}O$. La première a donné, par l'oxydation avec l'acide chromique, un mélange d'acide valérique et d'acide butyrique. Il s'est dégagé de l'acide carbonique. La seconde a donné par l'oxydation un mélange d'acides plus riche en acide valérique, et il s'est dégagé moins d'acide carbonique. Les auteurs concluent de ces faits que l'alcool amylique du commerce contient un mélange de deux isomères dont l'un donne par l'oxydation de l'acide valérique, et l'autre de l'acide butyrique et de l'acide carbonique.

Sur les produits de condensation de l'acétone; par M. Ad. Baeyer (1).

L'oxyde de mésityle et la phorone sont les produits de condensation les plus simples de l'acétone. Ils prennent naissance lorsqu'on sature l'acétone de gaz chlorhydrique, et qu'on abandonne le liquide à lui-même pendant huit à quinze jours. En le traitant avec précaution par la potasse alcoolique, on met en liberté l'oxyde de mésityle et la phorone. On les sépare par distillation fractionnée. L'oxyde de mésityle bout à 130 degrés, la phorone à 196.

Traité par le perchlorure de phosphore, l'oxyde de mésityle $C^6H^{10}O$ (2) se convertit en un bichlorure $C^6H^{10}Cl^2$. C'est une huile dense, insoluble dans l'eau, et qui se convertit, par l'action de la potasse alcoolique, en un chlorure C^6H^9Cl. Ce dernier corps est un liquide mobile, incolore, bouillant à 130 degrés et doué d'une odeur d'essence de térébenthine.

Sous l'influence de l'amalgame de sodium, l'oxyde de mésityle se réduit comme l'acétone. Pour opérer cette réduction, on introduit de l'amalgame de sodium solide dans une solution d'oxyde de mésityle dans plusieurs fois son volume d'alcool. La réaction terminée, on ajoute de l'eau à la liqueur. Il se sépare une huile épaisse incolore qui possède une forte odeur de camphre. Lorsqu'on la chauffe, elle commence à se décomposer à 150 degrés. Il se dégage de l'eau et il distille un liquide complétement incolore, pendant que le thermomètre s'élève continuellement. Il se maintient stationnaire pendant quelque temps à 206 degrés. Le

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXL, p. 297 (nouvelle série, t. LXIV); décembre 1867.

(2) $C = 12$; $H = 1$; $O = 16$.

liquide qui passe à cette température possède la composition de l'éther mésitique $C^{12}H^{22}O$

$C^6H^{10}O$	$C^6H^{12}O$	$\left.\begin{matrix} C^6H^{11} \\ C^6H^{11} \end{matrix}\right\} O$
Oxyde de mésityle.	Alcool mésitique.	Éther mésitique.

Le liquide incolore qui prend naissance en même temps que ce dernier corps est probablement l'alcool mésitique.

L'éther mésitique est un liquide incolore bouillant à 206 degrés, doué d'une forte odeur de camphre. Il se décompose en partie par la distillation en donnant des produits de condensation. La décomposition est plus énergique en présence de la chaux. Le chlorure de zinc enlève de l'eau à l'éther mésitique et le convertit en hydrocarbures. La portion du produit qui passe de 170 à 180 degrés est probablement constituée par l'hydrocarbure $C^{12}H^{20}$ formé par la déshydratation de $C^{12}H^{22}O$.

Phorone, $C^9H^{14}O$. — Les substances qu'on a désignées jusqu'ici sous le nom de phorone étaient ou des produits impurs ou des substances différentes. Pour préparer ce corps, on emploie la partie du produit primitif (p. 490) qui passe de 180 à 205 degrés.

Ce qui passe après plusieurs rectifications est de la phorone pure. Ce corps cristallise en gros prismes souvent très-longs, friables, d'une couleur jaune-verdâtre. Son odeur est analogue à celle du géranium.

Avec le perchlorure de phosphore, il donne un liquide qui passe à la distillation avec les vapeurs aqueuses et qui possède la composition du chlore de phoryle $C^9H^{13}Cl$. Traité par la potasse alcoolique, ce corps régénère la phorone.

L'acide nitrique donne avec la phorone une résine nitrogénée analogue à celle qu'on obtient avec l'acétone. L'amalgame de sodium réduit la phorone en formant une résine. Le chlorure de zinc et l'acide phosphorique anhydre la détruisent.

En terminant, l'auteur donne quelques formules de constitution pour les corps qu'il a étudiés. Il représente de la manière suivante le mode de formation de l'oxyde de mésityle :

$$\underbrace{2\,\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!>\!C=O}_{\text{Acétone.}} = \underbrace{\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CH^2 \\ CH^2 \end{matrix}\!>\!C=O}_{\text{Oxyde de mésityle.}} + H^2O.$$

L'eau se forme aux dépens de H^2 pris dans les deux groupes méthyliques de l'acétone, et qui se combinent avec l'oxygène qui est uni au carbone. La phorone se forme par un procédé analogue et peut être représentée par la formule

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH^2\\CH^2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH^2\\CH^2\end{matrix}>C=O$$

La phorone, en perdant de l'eau, se convertit en mésitylène :

$$>\!\!<\begin{matrix}CH^2\\CH^2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH^2\\CH^2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH^2\\CH^2\end{matrix}>C<$$

Les lignes ponctuées indiquent ici une chaîne fermée.

L'atome de charbon, qui est seul à droite, s'attache par 2 atomicités aux deux groupes CH^2 de gauche.

Synthèse de la neurine; par M. Ad. Baeyer (1).

La neurine résulte, comme on sait, du dédoublement du protagon sous l'influence de la baryte. Le sel de platine se dépose, par l'évaporation dans le vide, sous forme de gros cristaux prismatiques jaunes. L'alcool précipite de la solution aqueuse des cristaux grenus, et l'eau mère alcoolique en laisse déposer de nouvelles quantités. Ces différentes portions de sel platinique ne donnent point à l'analyse des résultats concordants. Les nombres sont plus ou moins rapprochés des formules

(1) $AzC^5H^{14}OCl, PtCl^2$.

(2) $AzC^5H^{12}Cl, PtCl^2$.

(3) $AzC^5H^{14}Cl, PtCl^2$ (formule de M. Liebreich).

Une étude approfondie de la neurine a démontré à l'auteur que cette substance constitue probablement, à l'état brut, un

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXL, p. 306 (nouvelle série, t. LXIV); décembre 1866.

mélange de deux bases dont les sels platiniques possèdent la constitution exprimée par les formules (1) et (2).

Lorsqu'on chauffe une solution concentrée de chlorhydrate de neurine avec plusieurs fois son volume d'acide iodhydrique concentré et une petite quantité de phosphore amorphe, pendant plusieurs heures, de 120 à 150 degrés, on obtient par le refroidissement une quantité notable de cristaux prismatiques, incolores, volumineux, qui renferment $AzC^5H^{13}I^2$. Ces cristaux sont peu solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'eau bouillante.

La potasse précipite de la solution aqueuse des flocons qui deviennent cristallins.

Lorsqu'on fait digérer cette solution avec du chlorure d'argent, 1 atome d'iode est échangé contre du chlore. La solution séparée de l'iodure d'argent donne, avec le chlorure de platine, un sel double $AzC^5H^{13}ICl, PtCl^2$ peu soluble dans l'eau.

Digérée à chaud avec de l'oxyde d'argent, la combinaison iodée perd les 2 atomes d'iode et se convertit en une base dont le sel de platine, soluble dans l'eau, se comporte comme le chloroplatinate de neurine. Ce sel de platine a donné à l'analyse des nombres constants répondant à la formule

$$Az^2C^{10}H^{26}OCl^2, Pt^2Cl^4.$$

Les réactions qui viennent d'être décrites s'accordent, en tous points, avec celles d'un corps que M. Hofmann a obtenu en traitant une solution aqueuse ou alcoolique de triméthylamine par le bromure d'éthylène. Il se forme, par addition directe des deux corps, un bromure $AzC^5H^{13}Br^2$ qui est analogue à la combinaison diiodée de neurine décrite plus haut. Le nitrate d'argent ne précipite de la solution alcoolique de ce corps que la moitié du brome. La liqueur filtrée fournit, par l'addition du chlorure de platine, un sel double $AzC^5H^{13}BrCl, PtCl^2$ qui correspond au chloroplatinate iodé décrit plus haut. Lorsqu'on traite le dibromure de M. Hofmann par l'oxyde d'argent, on lui enlève tout son brome et l'on obtient une base qui possède toutes les propriétés de la neurine.

Le bromure $AzC^5H^{13}Br^2$ ayant été décomposé par l'oxyde d'argent, la base libre a été chauffée avec l'acide iodhydrique en excès. Par le refroidissement, on a obtenu des cristaux identiques

avec le corps $AzC^5H^{13}I^2$ décrit plus haut et dérivant de la neurine.

Ce corps iodé représente l'iodure de triméthyl-iodéthylammonium $\left.\begin{matrix}(CH^3)^3\\ C^2H^4I\end{matrix}\right\}Az.I$. La neurine est donc, ou bien l'hydrate de triméthyl-vinylammonium $\left.\begin{matrix}(CH^3)^3\\ C^2H^3\end{matrix}\right\}Az.OH$, ou bien l'hydrate de triméthyl-oxéthylammonium $\left.\begin{matrix}(CH^3)^3\\ C^2H^5O\end{matrix}\right\}Az.OH$, ou encore un mélange des deux.

Sur l'acide benzénique et sur la phénose; par M. Carius (1).

L'auteur a décrit, dans une précédente communication, l'homologue inférieur de l'acide benzoïque, qu'il nomme *benzénique*. Il l'a obtenu par l'action de la potasse sur le chlorure $\text{Ꞓ}^6H^9Cl^3\text{Ꝋ}^3$, formé par l'addition directe de l'acide hypochloreux sur la benzine. Aujourd'hui il annonce que ce chlorure brut cède à une solution étendue de carbonate de soude une petite quantité de cet acide benzénique. Dans la supposition que ce dernier résulte de l'oxydation de la benzine sous l'influence de l'acide hypochloreux, il a essayé d'obtenir le même acide en soumettant la benzine à l'action d'un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse. Par un traitement approprié, il est parvenu, en effet, à obtenir une petite quantité d'un acide qui se comportait comme l'acide benzénique précédemment décrit; mais l'auteur n'a pas réussi à l'obtenir pur, et pense que les réactions décrites ne permettent pas encore une conclusion définitive et certaine concernant l'acide benzénique.

Sur la synthèse de corps organiques; par M. L. Carius (2).

L'auteur annonce dans ce Mémoire avoir effectué des additions d'acide chloreux $ClH\text{Ꝋ}^2$, analogues à celles qu'il a fait connaître avec l'acide hypochloreux. On ne connaît pas l'acide chloreux hydraté, mais une solution de Cl^2O^3 dans l'eau se comporte comme cet acide.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXL, p. 322 (nouvelle série, t. LXIV).

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXL, p. 317 (nouvelle série, t. LXIV); décembre 1866.

Pour réaliser l'addition de l'acide chloreux à la benzine, on peut se contenter de traiter ce corps par un mélange d'acide sulfurique étendu et de chlorate de potasse. L'acide chlorique mis en liberté est réduit par une portion de la benzine, qui semble se convertir, par cette oxydation, en acide benzénique, et l'acide chloreux ainsi formé s'ajoute au reste de la benzine pour former un produit chloré $C^6H^7Cl^3O^5$. Ce dernier est extrait par l'éther de la liqueur aqueuse.

Il est acide et forme des sels qui sont très-instables. Les trois molécules de chlore qu'il renferme peuvent être remplacées par trois d'oxhydryle, par l'action de l'eau,

$$C^6H^7Cl^3O^5 + 3H^2O = C^6H^{10}O^8 + 3ClH.$$

L'acide $C^6H^{10}O^8$ ainsi formé cristallise en prismes ou en tables incolores appartenant au type du prisme rhomboïdal oblique. Il est isomérique (probablement métamérique) avec les acides mucique et saccharique, dont il se distingue par la forme cristalline, par la solubilité, par la basicité. Il renferme 3 atomes d'hydrogène capables d'être remplacés par des métaux. Ses sels renferment $C^6H^7Me^3O^8$. Ceux de baryum, de calcium et d'argent cristallisent bien.

Traité par le zinc, le chlorure primitif $C^6H^7Cl^3O^5$ échange 3 atomes de chlore contre 3 atomes d'hydrogène pour former un corps $C^6H^{10}O^5$ qui ne possède pas nettement le caractère d'un acide.

Sur l'acide mellitique; par M. Ad. Baeyer (1).

Il résulte d'un travail publié par M. Scheibler que l'acide mellitique est un acide sexbasique et possède la composition d'une benzine dans laquelle 6 atomes d'hydrogène seraient remplacés par du carboxyle CO^2H (2).

C^6H^6	$C^6(CO^2H)^6$
Benzine.	Acide mellitique.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLI, p. 271 (nouvelle série, t. LXV); février 1867.

(2) $C = 12$; $H = 1$; $O = 16$.

L'expérience vérifie cette prévision. Lorsqu'on chauffe l'acide mellitique avec la chaux, il se dédouble entièrement en acide carbonique et en benzine. Mais on réussit aussi à séparer successivement les six molécules d'acide carbonique. En effet, lorsqu'on met en contact l'acide mellitique avec de l'amalgame de sodium, il fixe H^6 et se convertit en un acide sexbasique

$$C^6H^6(CO^2H)^6.$$

Ce dernier, chauffé avec de l'acide sulfurique, se convertit en un acide tétrabasique $C^6H^2(CO^2H)^4$. A celui-ci on parvient à fixer H^4. A son tour l'acide ainsi formé perd de l'acide carbonique lorsqu'on le chauffe avec de l'acide sulfurique, et l'on obtient comme dernier terme de l'acide benzoïque.

Ces acides appartiennent aux deux séries suivantes dans lesquelles les termes déjà découverts ont été marqués d'un astérisque:

*$C^6(CO^2H)^6$,	*$C^6H^6(CO^2H)^6$,
$C^6H(CO^2H)^5$,	
*$C^6H^2(CO^2H)^4$,	$C^6H^6(CO^2H)^4$,
$C^6H^3(CO^2H)^3$,	
$C^6H^4(CO^2H)^2$,	$C^6H^6(CO^2H)^2$.
*$C^6H^5(CO^2H)$.	

Il est probable qu'on réussira à préparer les autres termes avec l'acide mellitique.

Recherches sur le mésitylène; par M. R. Fittig (1).

Le mésitylène $Є^9H^{12}$ qui a servi à ces recherches a été préparé, comme le recommande M. Kane, par distillation de 2 volumes d'acétone pure avec 1 volume d'acide sulfurique concentré. Il a été purifié par distillation fractionnée sur du sodium. Pur, il bout à 163 degrés.

DÉRIVÉS NITRÉS DU MÉSITYLÈNE.

Dinitromésitylène $Є^9H^{10}(AzΘ^2)^2$. — Ce composé, découvert par M. Hofmann, s'obtient très-facilement en ajoutant goutte à goutte de l'acétylène à de l'acide nitrique fumant bien refroidi.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLI, p. 129 (nouvelle série, t. LXV); février 1867.

La liqueur étendue d'eau laisse déposer un précipité caséeux blanc qu'on lave à l'eau et qu'on fait cristalliser dans l'alcool. La facilité extraordinaire avec laquelle le mésitylène se convertit complétement, à froid, en cette magnifique combinaison cristallisée est tout à fait caractéristique. Le dinitromésitylène fond à 86 degrés. Les cristaux sont des prismes rhomboïdaux droits.

Trinitromésitylène $\mathrm{G^9H^9(AzO^2)^3}$. — Il se forme lorsqu'on ajoute du mésitylène à un mélange de 1 volume d'acide nitrique fumant avec 2 volumes d'acide sulfurique concentré. Ce corps, découvert par MM. Cahours et Hofmann, fond entre 230 et 232 degrés.

DÉRIVÉS AMIDÉS DU MÉSITYLÈNE.

Mésitylène-diamine $\mathrm{G^9H^{10}(AzH^2)^2}$. — Le dinitromésitylène se dissout lorsqu'on le chauffe avec l'étain et l'acide chlorhydrique. La solution, débarrassée d'étain par l'hydrogène sulfuré, et évaporée au bain-marie, fournit le chlorhydrate de mésitylène-diamine qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'acide chlorhydrique. La base elle-même se sépare lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à la solution chaude et concentrée du chlorhydrate, sous forme d'une huile presque incolore, dense, qui se prend en cristaux par le refroidissement, en même temps que la liqueur elle-même laisse déposer un magma de cristaux fins et incolores. On les obtient purs par une nouvelle cristallisation dans l'eau.

La mésitylène-diamine, peu soluble dans l'eau froide, se dissout aisément dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther. Elle se dépose du sein de l'eau en longues aiguilles, de l'éther en cristaux appartenant au type du prisme rhomboïdal oblique. Elle fond à 90 degrés et se sublime presque entièrement en aiguilles lorsqu'on la chauffe avec précaution.

Le chlorhydrate de mésitylène-diamine $\mathrm{G^9H^{14}Az^2, 2HCl}$ cristallise du sein de l'eau en tables carrées, incolores ou légèrement colorées en jaune. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'acide chlorhydrique d'une certaine concentration. On n'a pas pu obtenir un sel de platine double de cette base.

On obtient le sulfate de mésitylène-diamine

$$C^9H^{14}Az^2, H^2SO^4,$$

en ajoutant de l'acide sulfurique étendu à une solution alcoolique de la base libre. Il se dépose de l'alcool en lames incolores et transparentes.

L'oxalate $C^9H^{14}Az^2, H^2C^2O^4$ se précipite sous forme d'une poudre cristalline lorsqu'on ajoute à froid une solution alcoolique d'acide oxalique à une solution alcoolique de la base.

DINITROMÉSITYLAMINE

$$C^9H^8(AzO^2)^2AzH^2.$$

Cette combinaison a été obtenue, en même temps que la suivante, par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le trinitromésitylène. Cette dernière substance est dissoute dans l'alcool et dans l'ammoniaque concentrée; la liqueur portée à l'ébullition, dans un ballon à réfrigérant ascendant, est soumise pendant longtemps à un courant rapide d'hydrogène sulfuré. La réduction est très-lente. La solution est évaporée au bain-marie, et le résidu est épuisé par l'acide chlorhydrique faible pour enlever la nitromésitylène-diamine qui a pu se former. On le fait ensuite bouillir à plusieurs reprises avec de l'acide chlorhydrique concentré. Les liqueurs laissent déposer par le refroidissement un précipité jaune amorphe qui est la base non combinée, et de petits cristaux brillants et incolores, qui sont un chlorhydrate. L'eau décompose ce dernier. Aussi la base se précipite lorsqu'on ajoute de l'eau à la solution chlorhydrique. On l'obtient pure en la faisant cristalliser dans l'alcool. Ce corps est insoluble dans l'eau, même bouillante. Il se dépose de l'alcool en prismes courts d'un jaune de soufre, fusibles de 193 à 194 degrés, et volatils sans décomposition. Ses propriétés basiques sont fort peu prononcées.

NITROMÉSITYLÈNE-DIAMINE

$$C^9H^9(AzO^2)(AzH^2)^2.$$

Ce corps prend naissance par l'action longtemps prolongée de l'hydrogène sulfuré sur le corps nitrogéné précédent dissous dans l'alcool et dans l'ammoniaque. La solution du chlorhydrate, addi-

tionnée d'ammoniaque, le laisse déposer sous forme d'un précipité jaune amorphe, qui est presque insoluble dans l'eau froide, mais soluble dans l'alcool et dans l'éther. L'eau bouillante le laisse déposer en lames orangées assez grandes; l'alcool, par évaporation spontanée, en magnifiques cristaux rouges, doués d'un grand éclat. Ces cristaux se forment très-facilement. Ils appartiennent au type du prisme rhomboïdal oblique. Ils fondent à 184 degrés.

La nitromésitylène-diamine est une base bien caractérisée. Son chlorhydrate $C^9H^9(AzO^2)(AzH^2)^2, 2HCl$ cristallise en tables carrées incolores ou jaunâtres.

ACIDE MÉSITYLÈNE-SULFURIQUE.

Le mésitylène se dissout très- facilement dans l'acide sulfurique; il se forme de l'acide mésitylène-sulfurique qui cristallise généralement par le refroidissement sous forme d'aiguilles incolores. Séparé du sel de baryte, cet acide reste après l'évaporation sous forme d'un sirop qui ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline incolore et rayonnée. Le sel de baryum

$$Ba(C^9H^{11}SO^3)^2$$

cristallise du sein de l'eau chaude en lamelles incolores. Le sel de potassium $K.C^9H^{11}SO^3$ se dépose de l'alcool en lamelles agrégées en masses arrondies. Il est très-soluble dans l'eau.

PRODUITS D'OXYDATION DU MÉSITYLÈNE.

Soumis longtemps à l'ébullition avec une solution étendue d'acide chromique, le mésitylène fournit de l'acide acétique en quantité notable. Avant que la réaction soit terminée, il se forme une petite quantité d'un acide cristallisable en prismes. Cet acide donne un sel de baryum qui cristallise en aiguilles brillantes et très-peu soluble dans l'eau. On l'a obtenu en très-petite quantité.

Lorsqu'on fait bouillir le mésitylène, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, avec de l'acide nitrique étendu de deux fois son volume d'eau, il se convertit, au bout de dix-huit à vingt heures d'ébullition, en un acide solide, blanc, peu soluble dans l'eau, que l'auteur nomme *mésitylénique*. Cet acide passe

avec les vapeurs aqueuses. Pour l'obtenir pur, il suffit d'étendre le liquide de beaucoup d'eau, de distiller, et de recommencer cette opération aussi longtemps que l'acide se dépose en cristaux dans le tube réfrigérant. L'acide suspendu dans l'eau qui a passé est séparé par le filtre. Pour retirer de l'eau la petite quantité qui s'y dissout, on sature par le carbonate de soude, on évapore et on précipite par l'acide chlorhydrique.

Pour débarrasser l'acide ainsi obtenu d'une petite quantité d'un acide nitrogéné, on le fait bouillir avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique; on filtre, après le refroidissement, l'acide qui est resté insoluble; on le lave à l'eau; on le dissout dans le carbonate de soude, et on le précipite de cette solution par l'acide chlorhydrique. Une cristallisation dans l'alcool le fournit pur. L'acide mésitylénique a pour composition $\text{Є}^9\text{H}^{10}\Theta^2$. Sa formation répond à celle de l'acide benzoïque par l'oxydation du toluène :

$$\underbrace{\text{Є}^7\text{H}^8}_{\text{Toluène.}} + 3\Theta = \underbrace{\text{Є}^7\text{H}^6\Theta^2}_{\text{Acide benzoïque.}} + \text{H}^2\Theta$$

$$\underbrace{\text{Є}^9\text{H}^{12}}_{\text{Mésitylène.}} + 3\Theta = \underbrace{\text{Є}^9\text{H}^{10}\Theta^2}_{\text{Acide mésitylénique.}} + \text{H}^2\Theta$$

Il est très-peu soluble dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'eau bouillante, très-soluble dans l'alcool. Il se dépose de l'eau bouillante en petites aiguilles très-fines, de l'alcool en prismes rhomboïdaux obliques incolores. Pur, il fond à 166 degrés. Avant de fondre il commence à se sublimer et se volatilise sans décomposition à une température plus élevée. L'auteur décrit les sels suivants de cet acide :

Mésitylénate de calcium $\text{Єa}(\text{Є}^9\text{H}^9\Theta^2)^2$; se dépose en croûtes cristallines de sa solution aqueuse.

Mésitylénate de baryum $\text{Ba}(\text{Є}^9\text{H}^9\Theta^2)^2$; cristallise en grands prismes incolores soyeux.

Mésitylénate de sodium $\text{Na}\,\text{Є}^9\text{H}^9\Theta^2$; masse cristalline soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Mésitylénate d'argent $\text{Ag}\,\text{Є}^9\text{H}^9\Theta^2$; s'obtient par double décomposition sous forme d'aiguilles très-fines, très-brillantes, presque insolubles dans l'eau.

Acide nitromésitylénique $C^9H^9(AzO^2)O^2$. — On obtient cet acide en dissolvant l'acide mésitylénique dans l'acide nitrique fumant et en ajoutant de l'eau à la solution. On le purifie en le transformant en sel de baryum et en faisant cristalliser celui-ci. Le nitromésitylénate se dépose d'abord. L'acide lui-même est précipité par l'acide chlorhydrique de la solution d'un de ses sels en petits cristaux indistincts. Il est très-peu soluble dans l'eau, même bouillante. Il se dissout dans l'alcool, mais moins aisément que l'acide mésitylénique. Par le refroidissement ou l'évaporation spontanée de la solution alcoolique, il se sépare en gros cristaux presque incolores et offrant l'aspect de tables rhomboédriques bien qu'ils semblent appartenir au système du prisme rhomboïdal oblique. Lorsqu'on ajoute de l'eau bouillante à la solution alcoolique bouillante, de manière à faire naître un trouble, l'acide se dépose par le refroidissement en grandes lames jaunâtres. Il fond à 218 degrés en un liquide presque incolore, et se sublime, même au-dessous de cette température, en longues aiguilles brillantes. Son sel de baryum $Ba[C^9H^8(AzO^2)O^2]^2$ cristallise en mamelons; son sel de calcium $Ca[C^9H^8(AzO^2)O^2]^2$ se dépose en croûtes cristallines. Son sel d'argent est un précipité volumineux.

Action de l'acide chromique sur l'acide mésitylénique. — Lorsqu'on fait bouillir l'acide mésitylénique avec un mélange de 2 parties de bichromate de potassium avec 3 parties d'acide sulfurique concentré étendu de trois fois son volume d'eau, il s'oxyde rapidement. Lorsque, au bout de deux à trois heures, on distille le liquide acide, il passe de l'acide acétique, et le résidu de la distillation laisse déposer, par le repos, des prismes incolores durs, qui constituent un nouvel acide, l'acide *trimésique*. Une quantité notable de cet acide reste en dissolution; on l'enlève à la liqueur en agitant celle-ci avec de l'éther. Cet acide est identique avec celui qui se forme d'abord dans l'oxydation du mésitylène par l'acide chromique (p. 499). $1^{gr},2$ d'acide mésitylénique a fourni par l'oxydation $0^{gr},514$ d'acide acétique et $0^{gr},45$ d'acide trimésique. Ce dernier prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$C^9H^{10}O^2 + 6O = C^9H^6O^6 + 2H^2O.$$

Acide trimésique $C^9H^6O^6$. — Cet acide se dépose de sa solution aqueuse en prismes assez gros, incolores et transparents. Il est

très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, assez soluble dans l'éther. Il est très-stable. Chauffé dans un tube, il ne fond qu'au-dessus de 300 degrés, et se sublime, avant la fusion complète, en aiguilles incolores, sans résidu de charbon. Son sel de baryum $Ba^3(C^9H^3O^6)^2$ est presque insoluble dans l'eau. Lorsqu'on ajoute une solution étendue, faiblement ammoniacale, d'acide mésitique à une solution de chlorure de baryum, la masse presque tout entière se prend au bout de quelques instants en une bouillie d'aiguilles relativement volumineuses. Cette réaction est caractéristique. Le sel se dépose en magnifiques aiguilles de la solution saturée à chaud. Il renferme une molécule d'eau qu'il paraît retenir à 150 degrés.

Le trimésitate d'argent $Ag^3C^9H^3O^6$ s'obtient par double décomposition sous forme d'un précipité volumineux.

La formation de cet acide semble indiquer que le mésitylène renferme trois groupes méthyliques :

$$\underbrace{C^6H^3(CH^3)^3}_{\text{Mésitylène.}} \qquad \underbrace{C^6H^3(CO^2H)^3}_{\text{Acide trimésique.}}$$

Le groupe C^6H^3 est-il un reste benzique (1)?

C'est une question qu'on ne saurait trancher pour le moment. En terminant, l'auteur ajoute que le premier produit de la réaction de l'acide sulfurique sur l'acétone est peut-être l'allylène

$$C^3H^6O - H^2O = C^3H^4.$$

S'il en était ainsi, on pourrait envisager le mésitylène comme un polymère de l'allylène, c'est-à-dire comme un triallylène, condensé par l'action de l'excès d'acide sulfurique (2).

---

(1) Si le mésitylène renferme, en effet, trois groupes méthyliques, il est clair que sa constitution ne saurait être représentée par la formule qu'a donnée M. Baeyer (p. 492). L'existence de trois groupes méthyliques, dans la molécule du mésitylène, indiquerait que, dans la formation de ce corps, l'hydrogène nécessaire pour l'élimination de l'eau est pris non pas sur les deux groupes méthyliques de l'acétone, comme le suppose M. Baeyer, mais sur un seul, ce qui conduit à admettre dans le mésitylène trois groupes CH, et trois atomes de charbon unis à trois groupes méthyliques, comme chaînes latérales. A. W.

(2) On sait que M. Berthelot a obtenu la benzine par la condensation di-

Sur le toluène bromé; par M. S. Cannizzaro (1).

M. Kekulé envisage le produit de l'action du brome sur le toluène comme entièrement formé de bromure de crésyle.

L'auteur est arrivé à une conclusion différente. Il prouve que ce produit, préparé à une basse température, renferme un mélange de bromure de crésyle et de bromure de benzyle.

Ayant ajouté du brome goutte à goutte à 1 litre de toluène refroidi, il a soumis le tout à la distillation fractionnée, en recueillant à part deux portions, l'une passant de 180 à 190 degrés, l'autre de 190 à 200 degrés. Ces deux portions ont été mises en contact avec de l'ammoniaque.

Ce qui a passé de 190 à 200 degrés a été mêlé avec cinq fois son volume d'ammoniaque alcoolique; au bout de quelques heures, il s'est déposé une huile dense, à peine colorée en jaune, et formée en grande partie de tribenzylamine $(C^7H^7)^3_{n}Az$, maintenue à l'état liquide par la présence d'une petite quantité d'une substance oléagineuse. En agitant cette huile avec de l'alcool, on a réussi à la faire cristalliser.

La liqueur ammoniacale et alcoolique qui avait été séparée de cette huile renfermait, indépendamment d'une certaine quantité de tribenzylamine dissoute, les bromhydrates de la benzylamine primaire, et probablement aussi de la benzylamine secondaire.

On les a séparés en faisant cristalliser leur solution aqueuse. Le chlorhydrate de dibenzylamine s'est séparé le premier. On a décomposé les eaux mères par la potasse, et on a agité avec de l'éther qui a dissous la benzylamine. Celle-ci passe à la distillation de 180 à 190 degrés.

Ces résultats ne laissent aucun doute sur la présence du bromure de benzyle dans la partie du liquide bromé passant de 190 à 200 degrés.

La partie passant entre 180 et 190 degrés, ayant été mélangée

---

recte de l'acétylène sous l'influence de la chaleur, et qu'il considère la benzine comme du triacétylène. A. W.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLI, p. 198 (nouvelle série, t. LXV); février 1867.

avec cinq fois son volume d'une solution alcoolique d'ammoniaque, n'a rien laissé déposer. Le tout ayant été distillé au bain de sel, le résidu, mélangé avec de l'eau, a laissé déposer une huile dense. De la solution aqueuse on a pu retirer de la benzylamine.

L'huile dense a pu être séparée, par la distillation, en bromure de crésyle et en tribenzylamine. L'action du brome sur la solution à froid fournit donc du bromure de benzyle et du bromure de crésyle; ce dernier prédomine dans la partie bouillant de 180 à 190 degrés, tandis que son isomère abonde surtout dans la partie bouillant de 190 à 200 degrés.

Sur une nouvelle classe de diamines organiques;
par M. Hugo Schiff (1).

Dérivés de l'amylamine. — Les aldéhydes réagissent, à la température ordinaire, sur l'amylamine, en dégageant de la chaleur et en formant des diamines selon l'équation

$$2\,Az\left\{\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\\H\end{matrix}\right. + 2\,C^nH^m\Theta = Az^2\left\{\begin{matrix}C^nH^m\\C^nH^m\\2\,C^5H^{11}\end{matrix}\right. + H^2\Theta.$$

Avec l'œnanthol, on obtient un liquide jaune oléagineux d'une faible odeur rance, d'une saveur amère, et qu'on ne peut distiller sans le décomposer en partie. C'est la *diœnanthylidène-diamylamine* $Az^2\left\{\begin{matrix}C^7H^{14}\\C^7H^{14}\\2\,C^5H^{11}\end{matrix}\right.$. Ce corps est dépourvu de propriétés basiques. On obtient la dibenzylène-diamylamine $Az^2\left\{\begin{matrix}C^7H^6\\C^7H^6\\2\,C^5H^{11}\end{matrix}\right.$ en faisant réagir l'essence d'amandes amères sur l'amylamine. C'est une huile épaisse de couleur foncée.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXL, p. 92 (nouvelle série, t. LXIV); octobre 1866.

Dérivés de la toluidine. — L'auteur décrit la *diéthylidène-ditolamine* $Az^2 \left\{ \begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^4 \\ 2C^7H^7 \end{matrix} \right.$ obtenue par l'action de l'aldéhyde ordinaire sur la toluidine. Elle cristallise en mamelons fusibles à 60 degrés.

La solution alcoolique bouillante laisse d'abord déposer des gouttes oléagineuses qui cristallisent plus tard. Avec les acides énergiques, elle forme des combinaisons rouges solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau. Son chloroplatinate jaune pulvérulent renferme $C^{18}H^{22}Az^2, HCl, PtCl^2$.

En faisant réagir l'essence d'amandes amères sur la toluidine, on obtient la *dibenzilène-ditolamine* $Az^2 \left\{ \begin{matrix} C^7H^6 \\ C^7H^6 \\ 2C^7H^7 \end{matrix} \right. = C^{28}H^{26}Az^2$.
Cette combinaison fond au-dessous de 100 degrés. Elle est dépourvue de propriétés basiques. Mais on peut la convertir en une base si on la chauffe pendant vingt-quatre heures à 160 degrés. La masse se prend alors en aiguilles jaunes qui fondent de 120 à 125 degrés seulement, et qui forment des combinaisons avec les acides énergiques et avec le chlorure de platine. Le chloroplatinate renferme $C^{28}H^{26}Az^2, HPtCl^3$. Par l'action de la chaleur, le radical d'aldéhydebenzylène $C^7H^{6\beta}$ s'est converti en radical de glycol toluylène $C^7H^{6\alpha}$.

L'auteur annonce que l'acroléine et l'œnanthol fournissent, avec la toluidine, des combinaisons analogues.

Dérivés de la toluylène-diamine. — L'œnanthol réagit, à la température ordinaire, sur la toluylène-diamine. Au bain-marie, la réaction est rapidement terminée.

Il se forme une huile très-épaisse qui constitue la diœnanthylidène-toluylène-diamine $Az^2 \left\{ \begin{matrix} C^7H^6 \\ C^7H^{14} \\ C^7H^{14} \end{matrix} \right. = C^{21}H^{34}Az^2$. Ce corps est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. La solution alcoolique montre le dichroïsme jaune des sels d'urane.

Au contact des acides, le nouveau corps rougit et se dissout

alors dans l'alcool avec une couleur rouge de sang. Il prend naissance par la réaction suivante :

$$\underbrace{Az^2\left\{\begin{matrix} C^7H^6 \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right.}_{\text{Toluylène-diamine.}} + \underbrace{2\,C^7H^{14}O}_{\text{Œnanthol.}} = \underbrace{Az^2\left\{\begin{matrix} C^7H^6 \\ C^7H^{14} \\ C^7H^{14} \end{matrix}\right.}_{\text{Diœnanthylène-toluylène-diamine.}} + 2\,H^2O$$

L'auteur décrit ensuite la *toluylène-dibenzylène-diamine* $Az^2\left\{\begin{matrix} \alpha\,C^7H^6 \\ \beta\,C^7H^6 \\ \beta\,C^7H^6 \end{matrix}\right.$ qu'il a obtenue en faisant réagir l'essence d'amandes amères sur la toluylène-diamine. Les deux corps s'unissent facilement à 100 degrés en dégageant de l'eau : la nouvelle diamine est une masse jaunâtre cristalline. Lorsqu'elle se dépose lentement du sein de l'alcool éthéré, elle prend la forme de paillettes brillantes. Par l'aspect extérieur, elle ressemble à son isomère l'hydrobenzamide, dont elle ne se distingue que par son point de fusion plus élevé (122 à 128 degrés) et par une plus grande stabilité. Dans toutes les réactions énergiques où l'hydrobenzamide donne de l'ammoniaque et de l'essence d'amandes amères, la nouvelle combinaison donne cette aldéhyde et des composés amidés de la série toluylique.

La toluylène-dibenzylène-diamine ne possède point de propriétés basiques, mais ces propriétés se développent lorsqu'on la chauffe pendant vingt-quatre heures de 140 à 150 degrés. Après avoir fait cristalliser plusieurs fois la masse fondue du sein de l'alcool, on obtient des aiguilles courtes qui ne sont autre chose que l'amarine, $Az^2\left\{\begin{matrix} \alpha\,C^7H^6 \\ \alpha\,C^7H^6 \\ \alpha\,C^7H^6 \end{matrix}\right.$.

Dérivés de la rosaniline. — On sait, par les expériences de M. Lauth, que l'aldéhyde réagit sur la rosaniline. L'auteur a confirmé ce fait et admet que les aldéhydes, en général, exercent sur cette base la même réaction que sur les autres alcaloïdes. Il

exprime la réaction de l'œnanthol par l'équation suivante :

$$2\,Az^3\left\{\begin{matrix}(G^{20}H^{16})^{vi}\\H^3\end{matrix}\right. + 3\,G^7H^{14}\Theta = Az^6\left\{\begin{matrix}2(G^{20}H^{16})^{vi}\\3\,(G^7H^{14})''\end{matrix}\right. + 3\,H^2\Theta.$$

En faisant réagir l'œnanthol sur l'acétate et sur l'arséniate de rosaniline, il obtient l'acétate et l'arséniate de la nouvelle base. Ses analyses conduisent aux formules suivantes :

$$\underbrace{Az^6\left\{\begin{matrix}2\,G^{20}H^{16}\\3\,G^7\;H^{14}\end{matrix}\right., 2\,G^2H^4\Theta^2}_{\text{Acétate d'œnanthylidène-rosaniline.}} \qquad \underbrace{Az^6\left\{\begin{matrix}2\,G^{20}H^{16}\\3\,G^7\;H^{14}\end{matrix}\right., As\,H^3\Theta^4}_{\text{Arséniate d'œnanthylidène-rosaniline.}}$$

Ces sels sont décomposés par les alcalis, conformément à ce que MM. Lauth et Willm ont observé avec les produits obtenus avec d'autres aldéhydes. Il se sépare des flocons violets qui constituent probablement l'hydrate de la base. Ces flocons se décomposent entre 40 et 50 degrés en formant un corps brun résineux. On a pu les convertir en un chloroplatinate.

L'œnanthylidène-rosaniline offre de l'intérêt parce qu'elle constitue le premier exemple d'une hexamine basique.

Les sels de cette base se décomposent lorsqu'on les chauffe.

L'auteur admet qu'un des produits de cette décomposition est l'*œnanthylidène-ditoluylénamine* $Az^2\left\{\begin{matrix}G^7H^6\\G^7H^6\\G^7H^{14}\end{matrix}\right.$ analogue aux composés décrits plus haut.

L'aldéhyde benzoïque réagit sur la rosaniline plus difficilement et autrement que l'œnanthol. L'aldéhyde ordinaire réagit plus facilement, et cette réaction offre de l'intérêt en raison de l'emploi de l'aldéhyde pour la préparation du vert d'aniline. Il se forme de l'éthylidène-rosaniline

$$\underbrace{2\,G^{20}H^{19}Az^3}_{\text{Rosaniline.}} + 3\,G^2H^4\Theta = Az^6\left\{\begin{matrix}2\,G^{20}H^{16}\\3\,G^2\;H^4\end{matrix}\right. + 3\,H^2\Theta.$$

Ce corps diffère peu par ses propriétés des autres dérivés aldéhydiques de la rosaniline.

En terminant cette partie de son travail, l'auteur annonce que

la conicine réagit sur l'aldéhyde avec formation d'un corps oléagineux épais. La morphine et la strychnine, qui renferment, comme la conicine, 1 atome d'hydrogène remplaçable, paraissent former de même des dérivés aldéhydiques.

Enfin, l'hydrogène typique de l'urée elle-même peut être remplacé entièrement ou partiellement par des résidus aldéhydiques. L'œnanthol, le valéral, l'essence d'amandes amères agissent sur l'urée à une température élevée, avec élimination d'eau. Avec l'essence d'amandes amères employée en excès, il se forme de l'urée dibenzylénique $Az^2\left\{\begin{matrix}CO\\ C^7H^6\\ C^7H^6\end{matrix}\right. = C^{15}H^{12}Az^2O$. En épuisant par l'alcool bouillant le produit brut de la réaction, on obtient, par le refroidissement, l'urée substituée cristallisée en aiguilles soyeuses, feutrées, à peine colorées. Ce corps se dissout dans l'alcool, mais non dans l'eau. Il fond vers 240 degrés et se sublime sans altération. Le corps fondu se prend en une masse de longues aiguilles. Laurent et Gerhardt ont déjà étudié l'action de l'essence d'amandes amères sur l'urée. Ils paraissent avoir obtenu l'urée monobenzylénique $Az^2\left\{\begin{matrix}CO\\ C^7H^6\\ H^2\end{matrix}\right. = C^8H^8Az^2O$.

Dérivés aldéhydiques des sulfites d'aniline. — Lorsqu'on chauffe du bisulfite de sodium-œnanthyle avec de l'aniline, on obtient une solution très-épaisse. Par l'action prolongée de la chaleur, il se dégage lentement du gaz sulfureux et de l'eau.

Par le refroidissement, le tout se prend en une masse un peu colorée. On épuise celle-ci par l'acide acétique étendu, pour en extraire l'aniline en excès, puis par l'eau pour en dissoudre le bisulfite de sodium. Finalement, on dessèche sur du chlorure de calcium le liquide oléagineux épais, jaune, qui reste. C'est la diœnanthylidène-diphénamide $Az^2\left\{\begin{matrix}2C^7H^{14}\\ 2C^6H^5\end{matrix}\right.$. Elle se forme selon l'équation suivante :

$$2(C^7H^{14}O, NaHSO^3) + 2C^6H^7Az$$
$$= Az^2\left\{\begin{matrix}2C^7H^{14}\\ 2C^6H^5\end{matrix}\right. + Na^2SO^3 + SO^2 + 3H^2O.$$

Le bisulfite d'essence d'amandes amères est décomposé de la même manière par l'aniline.

L'auteur a confirmé une observation de M. A.-W. Hofmann concernant une combinaison cristalline d'aniline et d'anhydride sulfureux. Cette combinaison ne peut exister qu'en présence d'un excès d'anhydride sulfureux. A l'air, elle se convertit, en se décolorant, en une poudre grasse au toucher, qui est

$$SO^2, 2C^6H^7Az.$$

Ces combinaisons se dissolvent dans l'eau, dans l'alcool et aussi dans l'éther. Lorsqu'on délaye le composé $SO^2, 2C^6H^7Az$ dans de l'éther saturé de gaz sulfureux, une portion notable de celui-ci est absorbée, ce qui indique l'existence d'une combinaison

$$SO^2, C^6H^7Az.$$

L'aldéhyde réagit énergiquement sur le sulfite d'aniline sec ou hydraté. Le tout s'échauffe, et il se forme une masse brune formée principalement par la diéthylidène-diphénamine. Pour préparer ce corps, on ajoute à une solution éthérée de sulfite d'aniline anhydre, par petites portions, une solution éthérée d'aldéhyde. On obtient alors de petits prismes incolores d'une combinaison d'aldéhyde et de sulfite d'aniline

$$SO^2, C^6H^7Az, C^2H^4O.$$

Lorsqu'on chauffe celle-ci, il se forme de la diéthylidène-diphénamine

$$2SO^2\left\{\begin{matrix}C^2H^4O\\C^6H^7Az\end{matrix}\right. = Az^2\left\{\begin{matrix}2(C^2H^4)''\\2(C^6H^5)'\end{matrix}\right. + 2H^2O + 2SO^2.$$

L'œnanthol et l'essence d'amandes amères réagissent moins énergiquement sur le sulfite d'aniline que l'aldéhyde ordinaire. L'auteur a analysé les combinaisons :

$SO^2, 2C^6H^7Az, 2C^7H^{14}O$, longues aiguilles,
$SO^2, 2C^6H^7Az, 2C^7H^6O$, aiguilles blanches.

Lorsqu'on les chauffe, on obtient les diphénamides correspondantes.

L'auteur décrit ensuite quelques expériences concernant l'action des aldéhydes sur le sulfite de rosaniline.

Lorsqu'on humecte l'hydrate de rosaniline avec une solution d'acide sulfureux, la couleur verte magnifique des sels de rosaniline apparaît immédiatement. Ce sulfite se dissout dans un excès d'acide sulfureux, et la liqueur plus ou moins colorée en jaune renferme alors la rosaniline, en partie à l'état de trisulfite, en partie à l'état de sel de leukaniline. Ce dernier se forme par la réaction suivante :

$$\underbrace{€^{20}H^{19}Az^{3}}_{\text{Rosaniline.}} + S\Theta^{2} + 2H^{2}\Theta = \underbrace{€^{20}H^{21}Az^{3}}_{\text{Leukaniline.}} + SH^{2}\Theta^{4}.$$

Si l'on agite la solution de sulfite neutre de rosaniline avec une aldéhyde, on obtient immédiatement une solution rouge, et cette couleur passe peu à peu au bleu violet plus ou moins foncé.

En terminant, l'auteur annonce que la toluidine se comporte, avec l'acide sulfureux et les aldéhydes comme l'aniline; que l'éthylaniline, la diéthylaniline, la quinoléine absorbent le gaz sulfureux; que l'acroléine réagit énergiquement sur le sulfite d'aniline; que l'acétone forme avec ce corps une combinaison cristallisée, et qu'il n'en est pas ainsi avec le phénol et avec le camphre.

Séparation du cuivre et du palladium; par M. F. Wöhler (1).

Le meilleur moyen de séparer ces deux métaux quantitativement consiste à précipiter le cuivre à l'état de sulfocyanure cuivreux blanc. La solution de chlorure de palladium, renfermant du cuivre, est saturée de gaz sulfureux, et le cuivre est ensuite précipité par le sulfocyanure de potassium. La méthode qui consiste à précipiter le palladium par le cyanure de mercure n'est pas exacte.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXL, p. 144 (nouvelle série, t. LXIV); octobre 1866.

TABLE DES MATIÈRES.

TOME X (4e SÉRIE).

Pages.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER;

PAR M. WURTZ.

PLANCHES.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME DIXIÈME. (4e SÉRIE.)

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.

t′ t′

B

B

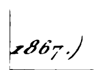
f f r

m

e e

Legay imp. rue de la Bûcherie, 1, à Paris.

Dulos sc.



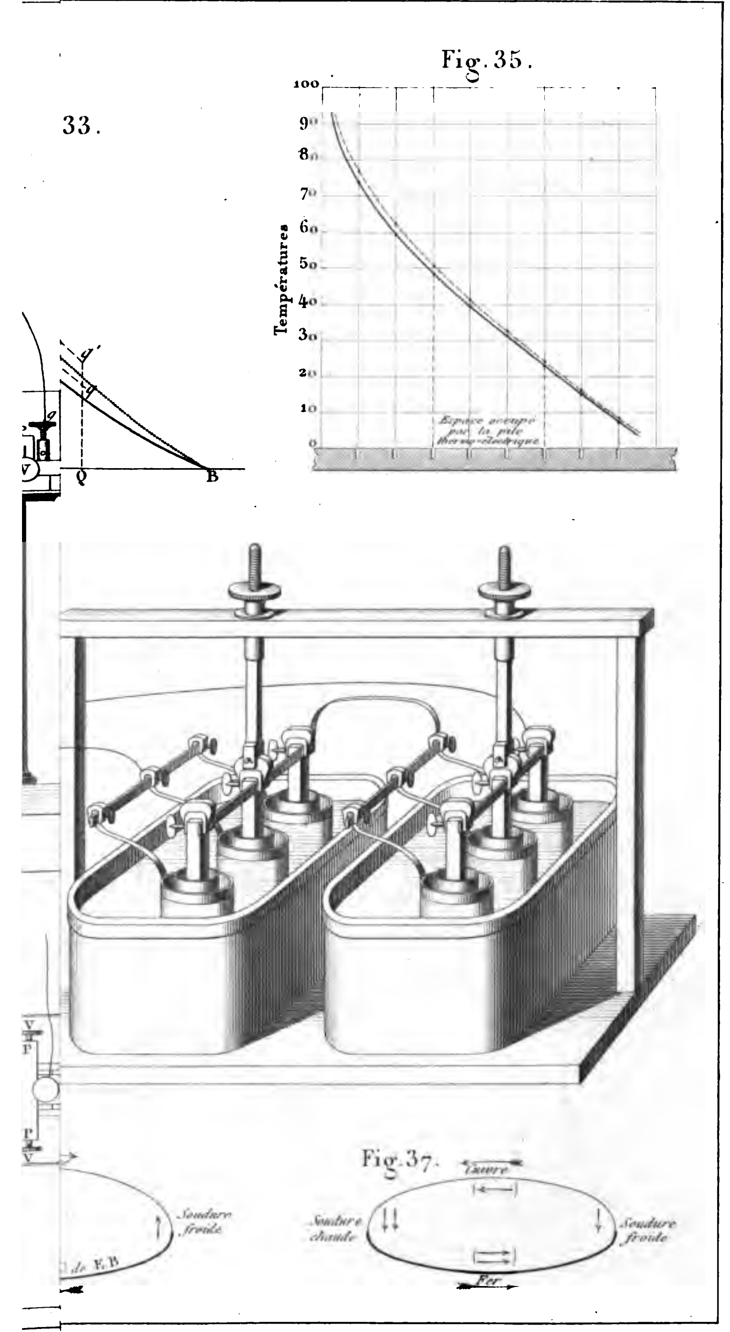
g. 9.

3.

Fig. 25.

Fig. 24.

Dulos sc.



33.
Fig. 35.
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
Températures
Espace occupé par la pile thermo-électrique
Q
B
Fig. 37.
Cuivre
Fer
Soudure chaude
Soudure froide
Soudure froide
de F.B

Dulos sc.

Pl. IV.

sur

10

v'

t'

x'

h'

a'

c'

v'

t'

d'

x'

f'

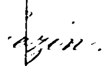


Fig. 2.

f

c

b

10

9

8

7

6

5

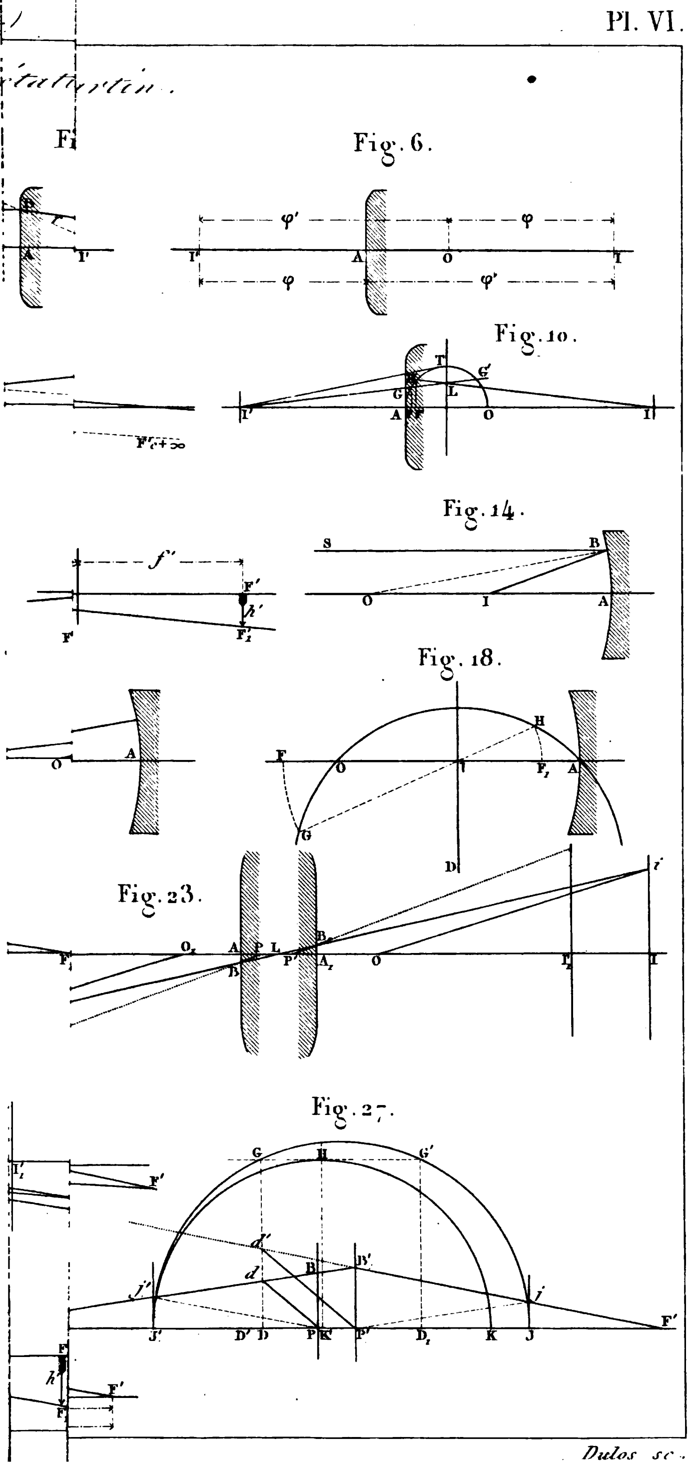
4

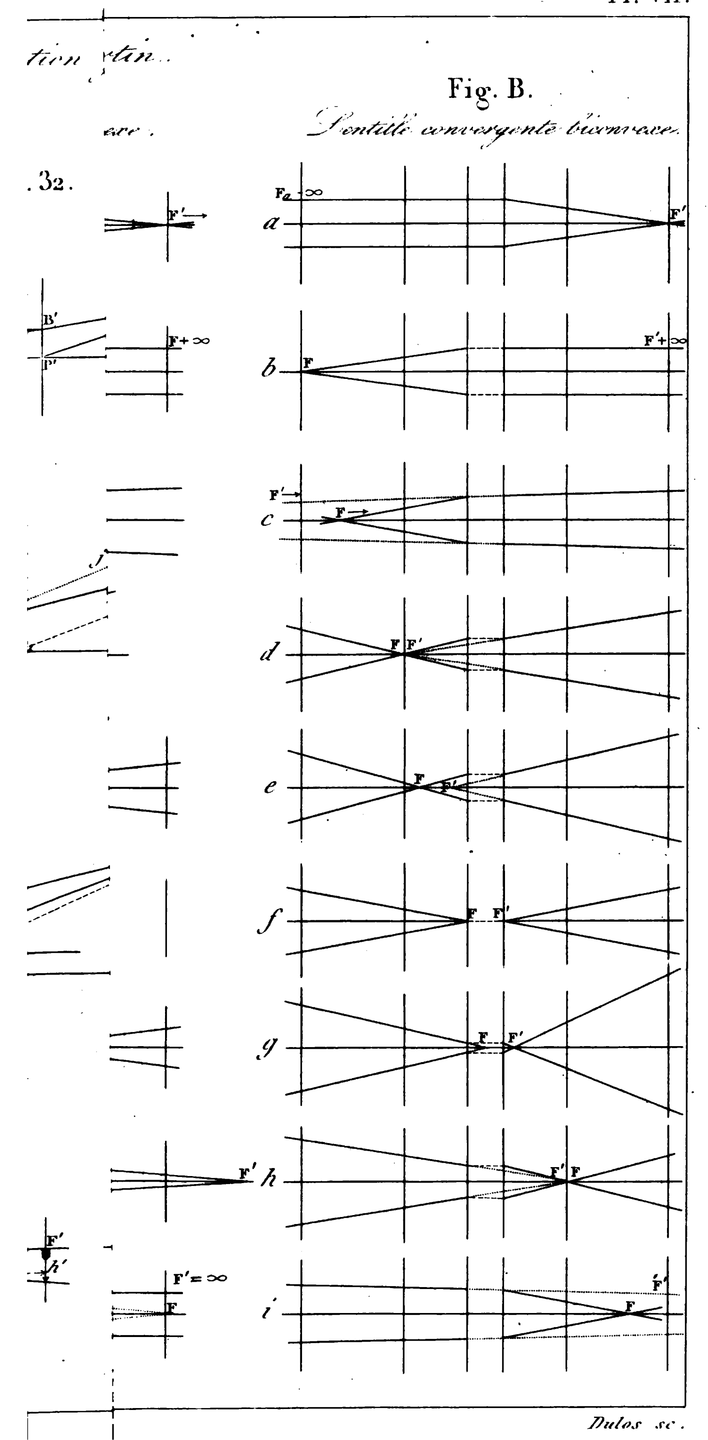
3

2

160 180 200 220 240 260 280

Dulos sc.


Pl. VI.
Fig. 6.
Fig. 10.
Fig. 14.
Fig. 18.
Fig. 23.
Fig. 27.
Dulos sc.


tion ratin.
exe.
. 32.
Fig. B.
Lentille convergente biconvexe.
a
b
c
d
e
f
g
h
i
Dulos sc.